

MARCIO ALEXANDRE KREUSCH

**AVALIAÇÃO COM PROPOSTAS DE MELHORIA DO PROCESSO INDUSTRIAL
DE RECICLAGEM DO CHUMBO E INDICAÇÃO DE APLICABILIDADE PARA A
ESCÓRIA GERADA**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Química ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia de Materiais e Processos (PIPE),
Área de Concentração de Engenharia de
Processos Térmicos e Químicos, do Setor de
Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria J.J. de S. Ponte

CURITIBA

2005

MARCIO ALEXANDRE KREUSCH

**AVALIAÇÃO COM PROPOSTAS DE MELHORIA DO PROCESSO INDUSTRIAL
DE RECICLAGEM DO CHUMBO E INDICAÇÃO DE APLICABILIDADE PARA A
ESCÓRIA GERADA**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Química ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia de Materiais e Processos (PIPE),
Área de Concentração de Engenharia de
Processos Térmicos e Químicos , do Setor de
Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria J. J. de S. Ponte

CURITIBA

2005

MENSAGEM

PRECISAM-SE:

De pessoas que tenham os pés na terra e a cabeça nas estrelas.

Capazes de sonhar, sem medo de seus sonhos.

Tão idealistas que transformem seus sonhos em metas.

Pessoas tão práticas que sejam capazes de tornar suas metas em realidade.

Pessoas determinadas que nunca abram mão de construir seus destinos e arquitetar suas vidas.

Que não temam mudanças e saibam tirar proveito delas.

Que tornem seu trabalho objeto de prazer e uma porção substancial de realização pessoal.

Que percebam, na visão e na missão de suas empresas, um forte impulso para sua própria motivação.

Pessoas com dignidade, que se conduzam com coerência em seus discursos, seus atos, suas crenças e seus valores.

Precisa-se de pessoas que questionem, não pela simples contestação, mas pela necessidade íntima de só aplicar as melhores idéias.

Pessoas que mostrem sua face serena de parceiros legais, sem se mostrar superiores nem inferiores, mas iguais.

Precisa-se de pessoas ávidas por aprender e que se orgulhem de absorver o novo.

Pessoas de coragem para abrir caminhos, enfrentar desafios, criar soluções, correr riscos calculados sem medo de errar.

Precisa-se de pessoas que construam suas equipes e se integrem nelas.

Que não tomem para si o poder, mas saibam compartilhá-lo.

Pessoas que não se empolguem com o seu próprio brilho, mas com o brilho do resultado alcançado em conjunto.

Precisa-se de pessoas que enxerguem as árvores mas também prestem atenção na magia da floresta- que tenham a percepção do todo e da parte.

Seres humanos justos, que inspirem confiança e demonstrem confiança nos parceiros, estimulando-os, energizando-os, sem receio que lhe façam sombra e sim orgulhando-se deles.

Precisa-se de pessoas que criem em torno de si um ambiente de entusiasmo, de liberdade, de responsabilidade, de determinação, de respeito e de amizade.

Precisa-se de seres racionais. Tão racionais que compreendam que sua realização pessoal está atrelada à vazão de suas emoções.

É na emoção que encontramos a razão de viver.

Precisa-se de gente que saiba administrar COISAS e liderar PESSOAS.

Precisa-se urgentemente de repensar um novo ser.

(Autoria desconhecida)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter a oportunidade de ter desenvolvido esta dissertação.

Agradeço à minha família, à minha mãe, Roseli M. Kreusch, pelas orações e força nos momentos de dificuldade, aos meus irmãos, Ricardo, Patrícia, Pablo, Marlon e Thaís, por estarem presentes em todos os momentos da minha vida.

Agradeço à minha namorada, Simone Knopik, pela paciência e compreensão, pois, muitas vezes deixei de estar presente, devido aos estudos.

Agradeço aos meus familiares por toda ajuda fornecida, especialmente a Tia Paula.

Agradeço, a minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Maria J. J. de S. Ponte, pela paciência, pelas dicas dadas na hora certa e pela amizade que se iniciou durante esse período, o qual foi suficiente para se observar a pessoa excepcional que é.

Agradeço, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE) pela oportunidade de realização deste trabalho.

Agradeço aos professores do PIPE - UFPR com os quais tive o privilégio de aprender e poder desenvolver todo o andamento deste trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Minerais e Rochas – LAMIR, em especial ao Prof. José Manoel dos Reis pelas análises de Fluorescência de Raio-X, realizadas nas amostras de escória e particulados.

Agradeço, a todos os funcionários da empresa recicladora, especialmente a Margarete e o Sidvaldo, os quais sempre me apoiaram e me ajudaram nas visitas técnicas.

Agradeço aos amigos Eduardo Bigelli, Patrícia Raquel Silva e Nice M. S. Kaminari por toda ajuda fornecida durante esses dois anos.

Agradeço aos amigos, de mestrado, doutorado e iniciação científica do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) e ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) da UFPR, em especial a MSc Marisa Borges e o Dr. Vsevolod Mymrine.

Agradeço aos proprietários da empresa de reciclagem de baterias, pelo apoio e confiança no fornecimento das informações do processo para que esse trabalho fosse possível.

Agradeço a todos que não foram incluídos nesta lista. Muito obrigado.

Marcio Alexandre Kreusch

SUMÁRIO

MENSAGEM.....	I
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE SIGLAS	IX
LISTA DE SÍMBOLOS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO	2
1.2. OBJETIVO DO TRABALHO	4
1.3. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	4
2. REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 CARACTERÍSTICAS DO CHUMBO.....	6
2.1.1 Propriedades físicas e químicas.....	6
2.1.2 Ciclo e ocorrência na natureza	7
2.1.3 Produção e consumo mundial	8
2.1.4 Principais utilizações.....	13
2.1.5 Toxidez	19
2.1.6 Efeitos na saúde e parâmetros aceitáveis	20
2.2 O CHUMBO E SUA INTERAÇÃO COM O MEIO AMBIENTE.....	23
2.2.1 Soluções para minimização de resíduos	26
2.3 TIPOS DE CHUMBO	28
2.3.1 Chumbo primário	28
2.3.2 Chumbo secundário.....	29
2.4 BATERIAS ÁCIDAS DE CHUMBO.....	31
2.5 RECICLAGEM DE BATERIAS AUTOMOTIVAS	35
2.5.1 Minimização de resíduos gerados na reciclagem de baterias automotivas.....	38
2.5.2 Metalurgia do chumbo	38
2.5.2.1 Produção de carbono.....	39

2.5.2.2 Escória da pirometalurgia	40
2.5.2.3 Fase gasosa	40
2.6 FORNO DE RECICLAGEM ROTATIVO.....	40
2.6.1 Utilização de oxigênio como comburente	42
2.7 CASOS DE NÃO CONFORMIDADE DO USO DO CHUMBO COM A LEGISLAÇÃO	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	52
3.1.1 Identificação dos resíduos gerados no processo.....	53
3.2 ESTUDO DO PROCESSO DE RECICLAGEM DO CHUMBO	55
3.3 DADOS DO PROCESSO DE RECICLAGEM.....	55
3.3.1 Caracterização dos resíduos gerados no processo de reciclagem do chumbo	55
3.3.2 Análise das emissões dos particulados	56
3.3.3 Análise da escória.....	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE RECICLAGEM DO CHUMBO.....	61
4.2. AVALIAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS.....	66
4.3. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL E TRABALHISTA.....	71
4.3.1 Ambiente de trabalho.....	72
4.4 MINIMIZAÇÃO DE RESÍDUOS	73
4.5 APLICABILIDADE DA ESCÓRIA DE CHUMBO.....	73
5. CONCLUSÕES DO TRABALHO.....	76
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
7. ANEXOS.....	81
7. 1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	81
7.1.1 Leis estaduais	81
7.1.2 Leis federais.....	82
7.1.3 Decretos estaduais	82
7.1.4 Decreto federal	84
7.1.5 Resoluções federais e estaduais	84
7.1.6 Portaria federal	86
7.1.7 Normas ABNT	86

7.2 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	87
7.2.1 NBR 10004:2004	87
7.2.2 CONAMA	90
7.2.3 ISO 14001.....	93
7.3 Matérias-primas utilizadas no processo.....	94
7.3.1 Custo das matérias-primas utilizadas no processo	96
7.3.2 Fluxograma	96
7.4 ETAPAS DO PROCESSO.....	97
7.4.5 Pré-mistura das matérias-primas.....	100
7.4.6 Abastecimento do forno rotativo	101
7.4.7 Lingotes de chumbo.....	102
7.4.8 Desenformamento e paletização dos lingotes	104
7.5 REAÇÕES QUÍMICAS QUE OCORREM NO PROCESSO DE RECICLAGEM DO CHUMBO	105
7. 6 LEVANTAMENTO DE CUSTOS OPERACIONAIS	106
8. REFERÊNCIAS DA LITERATURA.....	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Apresentação da utilização do chumbo (ILZSG, 2001).....	3
Figura 2 – Produção Mundial de Minério de Pb, por Continente (10^3 t Pb contido), no Período de 2000 – 2003 (ILZSG, 2004).	8
Figura 3 – Produção Mundial de Pb Metálico, por Continente (10^3 t Pb contido), no Período de 2000 – 2003 (ILZSG, 2004).	9
Figura 4 – Consumo Mundial de Pb, por Continente (10^3 t), no Período de 2000 – 2003 (ILZSG, 2004).....	13
Figura 5 – Rotas do chumbo na exposição humana (IPCS, 1995)	20
Figura 6 – Gerenciamento de resíduos (WIEMES, 2003)	27
Figura 7 – Comparação entre a obtenção de chumbo por extração mineral e por reciclagem (WINCKEL e RICE, 1998).....	30
Figura 8 – Esquema dos componentes da bateria ácida de chumbo (ABINEE, 2001).	34
Figura 9 – Esquema de um forno rotativo (EPA, 1998).....	41
Figura 10 – Rio Paraíba do Sul (FERNANDES, 2002).....	44
Figura 11 – Entrada da fábrica Tonolli (CHIARADIA, 2002).	45
Figura 12 – Vale da Ribeira a), b) e c) (FIGUEIREDO et al., 2003).....	50
Figura 13 – Baterias que contêm o plástico e solução ácida.	53
Figura 14 – Escória como resultado do processamento da reciclagem do chumbo.	54
Figura 15 – Emissão de particulados proveniente do forno rotativo.	54
Figura 16 – Equipamento de Fluorescência de raiosX.....	58
Figura 17 – Balanço da produção de Pb secundário a partir da reciclagem das placas de baterias utilizadas no período de Janeiro à Setembro de 2004.....	61
Figura 18 – Rendimento de chumbo secundário no período de Janeiro à Setembro de 2004.	62
Figura 19 – Reservatório padrão.....	63
Figura 20 – Armazenamento da limalha de ferro (a) e carvão vegetal (b).	64
Figura 21 – Pré-mistura das matérias-primas do processo de reciclagem do chumbo.....	65

Figura 22 – Análise da escória da reciclagem de baterias automotivas.	67
Figura 23 – Comparativo entre chumbo produzido e escória gerada, 2004.	69
Figura 24 – Percentagem entre chumbo secundário produzido e escória.	70
Figura 25 – Equipamentos de proteção individual a) e b).....	72
Figura 26 – Depósito de baterias da empresa recicladora.....	95
Figura 27 – Depósito de carvão vegetal da empresa recicladora.....	95
Figura 28 – Depósito de limalha de ferro da empresa recicladora.....	95
Figura 29 – Fluxograma de reciclagem das baterias.	97
Figura 30 – Balança de entrada da empresa recicladora de baterias automotivas .	98
Figura 31 – Barracão de armazenamento de baterias.....	98
Figura 32 – Máquina de corte das baterias.....	99
Figura 33 – Balança digital da empresa recicladora de baterias automotivas a) e b).100	
Figura 34 – Pré-mistura das matérias-primas do processo de reciclagem do chumbo.....	101
Figura 35 – Forno rotativo no início da operação do processo de reciclagem.....	102
Figura 36 – Etapas do processo de lingotamento de chumbo a), b), c), d), e) e f).103	
Figura 37 – Etapas do processo de desenformamento e paletização dos lingotes a), b), c) e d).	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção mundial de chumbo primário e secundário, por países (10^3 t), no período de 1996 a 1999.	10
Tabela 2 – Reservas brasileira de chumbo em 1999	11
Tabela 3 – Produção de chumbo no Brasil (t)	11
Tabela 4 – Consumo aparente de chumbo no Brasil (t)	12
Tabela 5 – Importação brasileira de chumbo (t)	12
Tabela 6 – Exportação brasileira de chumbo (t)	12
Tabela 7 – Utilização do chumbo e suas ligas	15
Tabela 8 – Parâmetros biológicos ocupacionais	21
Tabela 9 – Benefícios potenciais de um SGA	25
Tabela 10 – Reações durante a fundição do chumbo e exposição ocupacional	29
Tabela 11 – Histórico da bateria de chumbo-ácido	31
Tabela 12 – Produção anual estimada da baterias chumbo-ácido para automóveis	34
Tabela 13 – Uso das baterias chumbo-ácido (% do mercado global) em 1995	35
Tabela 14 – Composição média de uma bateria de chumbo-ácido para automóveis	36
Tabela 15 – Carga típica para recuperação de chumbo (MACHADO, 2002)	41
Tabela 16 – Análise do particulado por Fluorescência de raiosX	71
Tabela 17 – Resíduos perigosos de fontes específicas	89
Tabela 18 – Substância que Conferem Periculosidade aos Resíduos	89
Tabela 19 – Concentração – limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação	90
Tabela 20 – Padrões para o Teste de Solubilização	90
Tabela 21 – Placas de baterias utilizadas versus quantidade de chumbo produzida mensalmente	106
Tabela 22 – Quantidade de chumbo produzido versus quantidade de escória gerada	107

LISTA DE SIGLAS

<i>ABINEE</i>	- Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica
<i>ABNT</i>	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>ACGIH</i>	- American Conference of Governmental Industrial Hygienists
<i>ANFAVEA</i>	- Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
<i>ATSDR</i>	- Agency for Toxic Substances and Disease Registry
<i>CCI</i>	- Câmara do Comércio Internacional
<i>CDC</i>	- Center for Disease Control
<i>CETESB</i>	- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
<i>CNUC</i>	- Conselho Nacional de Unidades de Conservação
<i>COBRAC</i>	- Companhia Brasileira de Chumbo
<i>CONAMA</i>	- Comissão Nacional do Meio Ambiente
<i>DNPM</i>	- Departamento Nacional de Produção Mineral
<i>EIA</i>	- Estudo do Impacto Ambiental
<i>EPA</i>	- Environmental Protection Agency
<i>ETE</i>	- Estação de Tratamento de Efluentes
<i>FAO</i>	- Food and Agriculture Organization of the USA
<i>FEMA</i>	- Fundo Estadual do Meio Ambiente
<i>GLP</i>	- Gás Liquefeito de Petróleo
<i>IAP</i>	- Instituto Ambiental do Paraná
<i>ILZSG</i>	- International Lead Zinc Study Group
<i>IPCS</i>	- International Programme on Chemical Safety
<i>ISO</i>	- International Organization for Standardization
<i>IUPAC</i>	- International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>LAMIR</i>	- Laboratório de Minerais e Rochas
<i>MME</i>	- Ministério de Minas e Energia
<i>NBR</i>	- Normas Brasileiras
<i>OMS</i>	- Organização Mundial de Saúde
<i>PRONAR</i>	- Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar
<i>RIMA</i>	- Relatório de Impacto Ambiental
<i>SEMA</i>	- Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
<i>SGA</i>	- Sistema de Gestão Ambiental
<i>SIMPETROL</i>	- Sindicato dos Trabalhadores no Comércio de Minerais e Derivados de Petróleo
<i>SMM</i>	- Secretária de Minérios e Minerais
<i>WHO</i>	- World Health Organization

LISTA DE SÍMBOLOS

%	- porcentagem em peso
°C	- graus Celsius
<i>N</i>	- Normal

RESUMO

A reciclagem de baterias automotivas para obtenção do chumbo secundário no Brasil têm grande importância, pois nosso país não possui grandes reservas desse metal. O chumbo é um dos metais mais utilizados no mundo, mas possui uma toxicidade muito elevada e apresenta risco para o ser humano e o meio ambiente. Suas principais utilidades nos segmentos industriais são: baterias automotivas, pigmentos, extrusão a rolos, munições e cabos. Os resíduos industriais contendo chumbo são classificados segundo a norma brasileira (NBR – 10004:2004) como perigosos. O processo de reciclagem do chumbo utilizado pelas principais indústrias paranaenses é o pirometalúrgico, sendo que esse processo passa por quatro estágios: trituração e separação do plástico, fusão do chumbo em forno rotativo, separação do chumbo metálico da escória, destinação da escória de fundição e o refino do chumbo. A caracterização dos resíduos gerados no processo de reciclagem do chumbo possibilitou observar, devido a uma elevada variação de rendimento, as deficiências de operação do processo. Este trabalho propõe melhorias no processo visando principalmente: uma melhor homogeneização nos rendimentos de produção, menor perda de chumbo para a escória e proporcionar um ambiente de trabalho adequado, seguindo as normas ambientais e trabalhistas vigentes no estado do Paraná e no Brasil. Por último, foram identificadas algumas rotas para aplicação da escória resultante do processo de reciclagem do chumbo.

Palavras-chave: Reciclagem de chumbo, Legislação ambiental, Baterias automotivas.

ABSTRACT

The process of recycling automotive batteries to obtain the secondary lead in Brazil has great importance, since the country does not possess great reserves of this metal. The lead is one of most used metals in the world, but its high toxicity present risks for human being and the environment. Between its main utilities are the automotive batteries, pigments, drawing the coils, ammunition and handles. The industrial residues which cotains lead are classified according to the Brazilian Norm (NBR – 10004:2004) as dangerous. Industries of Paraná recycling process are pyrometallurgic. It consists of four stages: 1) trituration and separation of the plastic; 2) fusion of the lead in rotating oven; 3) separation of the metallic lead from the slag and giving a destination to the casting slag; 4) and refining the lead. The characterization of the generated residue in the recycling process made possible to, due to the high yield variation, observe the deficiencies of the process operation. This work suggest improvements for the process, mainly to minimize the variation of the process yield and the loss of lead slag; and to provide a healthy work environment, according to the environmental and labour norms in vigour in Paraná and Brazil. Finally, some routes were identified to apply the resultant slag of the process of recycling lead.

Keywords: Lead recycling, Envoronmental Legislation, Automotives Batteries.

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO -

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Os metais possuem uma grande intimidade com a história da humanidade, pois estão presentes nas artes, nas ciências, nas ferramentas que nos permitiram grandes avanços tecnológicos, onde são, absolutamente, parceiros na grande escalada humana.

Mas apesar de tanta e tão extensa convivência, nem tudo é positivo. Isto é, muito dos metais, nos fornecem indiscutíveis benefícios, mas também se mostram associados a um legado de injúrias e dores. Os fatos negativos aos metais, é que a sociedade industrializada produz, na maioria das suas atividades, resíduos na forma de sólidos, líquidos e gases, que afetam o equilíbrio do meio ambiente, bem como a qualidade de vida e a saúde humana. Muitas vezes esses resíduos gerados se devem ao uso inadequado aos quais os mesmos são submetidos, seja por uma falta de controle do processo como também da destinação dos sub-produtos gerados e até mesmo de um plano de gerenciamento da extração. Atualmente, um dos resíduos de maior preocupação é o gerado pelo manuseio do chumbo, que possui alto grau toxicológico em, praticamente, todas as suas composições químicas.

Diante dessa situação devemos checar até que ponto todos os benefícios adquiridos com os metais podem nos proporcionar situações de riscos e conseqüentemente tentarmos tirar o melhor proveito do seu uso evitando qualquer possibilidade ameaçadora para que possamos trabalhar com tecnologias sustentáveis.

A reciclagem de chumbo no Brasil é de grande importância, pois nosso país possui pequenas reservas de chumbo com baixa concentração, e esse metal é de grande importância comercial e industrial. A maior motivação deste trabalho vem do potencial de aplicação que um material descartado possa novamente ser utilizado em um novo

processo, no caso, reciclagem do chumbo em baterias automotivas, aumentando o ciclo de vida deste metal, evitando problemas de contaminação no meio ambiente, contribuindo assim para decisões ecológicas e econômicas.

Visto que a produção mundial do chumbo proveniente de operações minerais foi de 3,1 milhões de toneladas/ano e a de sucata 3,6 milhões de toneladas/ano tem-se um potencial de contaminação de cerca de 1,1 milhões de toneladas/ano (ILZSG, 2004). O consumo mundial do chumbo situa-se na sexta posição entre os metais ($\text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb}$) (ILZSG, 2001). A Figura 1 apresenta a distribuição das principais utilizações do chumbo: baterias (71% do consumo total) e continua a crescer principalmente devido ao aumento da produção da frota de veículos automotores, pigmento de tinta (12%), extrusão a rolo (7%), munições (6%) e revestimento em cabos elétricos (3%), (ILZSG, 2001).

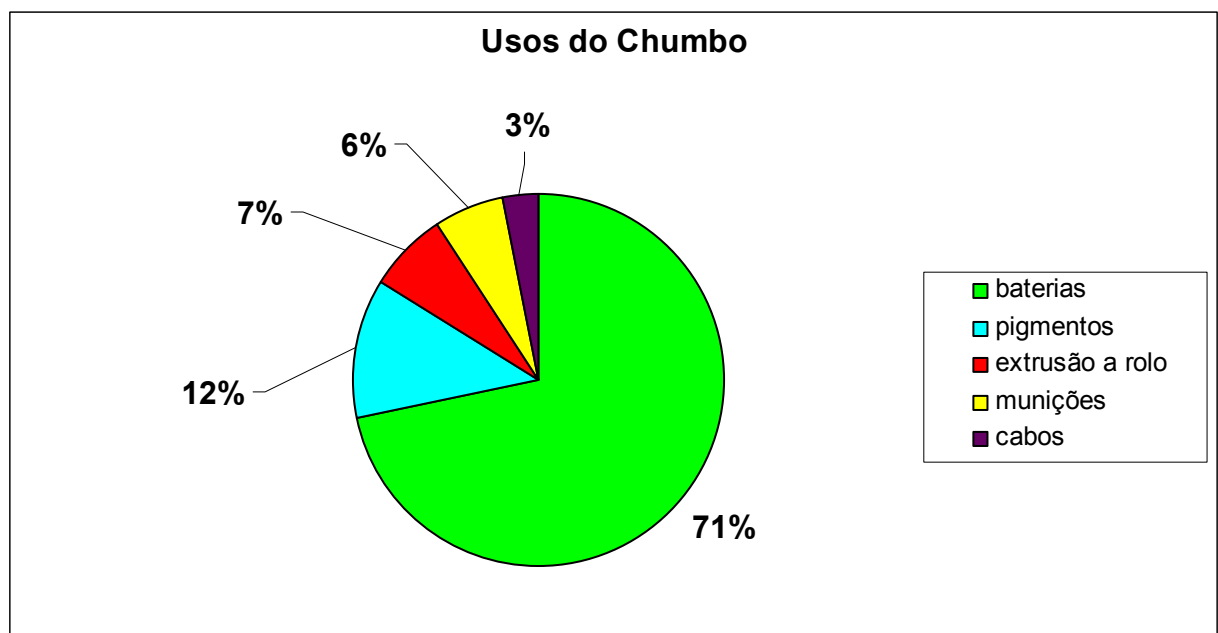


Figura 1 – Apresentação da utilização do chumbo (ILZSG, 2001).

O consumo do metal deve continuar aumentando uma vez que o chumbo utilizado em diversas aplicações como baterias, ainda não pôde ser substituído economicamente por qualquer outro metal.

1.2. OBJETIVO DO TRABALHO

O propósito dessa dissertação será analisar o processo de reciclagem do chumbo, caracterizar os resíduos gerados: escória e particulados, estudar a legislação ambiental que trata dos resíduos industriais perigosos no Estado do Paraná e do Brasil, bem como proporcionar uma rota de aplicação para a escória gerada.

1.3. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está focalizado em uma empresa de fundição de chumbo secundário que opera no estado do Paraná. Portanto, para melhor compreensão, são apresentadas as propriedades físicas e químicas do chumbo, fontes geradoras de resíduos provenientes do processo de reciclagem, fontes naturais e artificiais, além de aspectos relacionados à sua toxidez seguindo as normas ambientais vigentes no estado do Paraná e no Brasil.

Nesta dissertação são apresentadas as características dos resíduos gerados no processo de reciclagem do chumbo, e os indicadores ambientais de emissões de acordo com os valores máximos permitidos pela legislação ambiental brasileira e as propostas de melhorias do processo minimizando os resíduos gerados e proporcionando condições adequadas ao trabalho humano e ao meio ambiente.

O chumbo secundário é obtido a partir da recuperação do metal de sucatas e rejeitos.

O chumbo primário é obtido através da extração da galena, composta basicamente por (PbS), contendo ainda pequenas quantidades de cobre, zinco, ferro e prata.

Posteriormente, encontram-se algumas sugestões de aplicabilidade para a escória, as vantagens e as limitações técnica.

CAPÍTULO 2

- REVISÃO DA LITERATURA -

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CARACTERÍSTICAS DO CHUMBO

O objetivo deste capítulo é apresentar a fundamentação teórica para que o trabalho proposto fosse desenvolvido. Serão discutidas as propriedades físicas e químicas do chumbo, ciclo e ocorrência na natureza, produção mundial, principais utilizações, fontes geradoras de resíduos, legislação ambiental, além de aspectos relacionados à sua toxidez.

2.1.1 Propriedades físicas e químicas

O chumbo é um metal cinza-azulado, brilhante, inodoro, mole, muito maleável, dúctil, insolúvel nos solventes orgânicos, tanto nos usuais como na água e na água e sensível ao ar, sendo um fraco condutor de eletricidade. É muito resistente à corrosão, mas torna-se opaco quando exposto ao ar. É um elemento calcófilo (afinidade com o enxofre) e por isso, isolado ou combinado com outros metais, forma diversos minerais sulfetados (ABINEE, 2001).

Pertence ao grupo IVB da tabela periódica, possuindo quatro isótopos de ocorrência natural, com os seguintes teores: ^{204}Pb (1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%) e ^{208}Pb (52,4), (IUPAC, 1998). Entretanto, as razões isotópicas para as várias fontes minerais podem diferir de acordo com a localidade.

O chumbo é dificilmente atacado pelo ácido clorídrico, mesmo concentrado. O ácido sulfúrico diluído não provoca reação, mas concentrado e quente transforma-o em sulfato de chumbo, libertando anidrido sulfuroso. O ácido nítrico dissolve-o à temperatura normal, dando origem ao nitrato de chumbo e a vapores nitrosos. O chumbo fundido liga-

se com numerosos metais.

Geralmente o chumbo quando associado a outros elementos dá origem à vários compostos. O carbonato de chumbo, cerusita (PbCO_3) é comumente encontrado. O sulfato de chumbo (PbSO_4), constitui a anglesita; o cromato de chumbo (PbCrO_4) a crocoisita; o molibdato de chumbo (PbMoO_4) a wulfenita; o fosfato de chumbo [$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$] a piromorfita; o litargírio (PbO) e o zarcão (Pb_3O_4). Combinado com o enxofre, o chumbo ocorre sob a forma de (PbS) galena que é um dos mais abundantes minérios de chumbo.

2.1.2 Ciclo e ocorrência na natureza

O chumbo é relativamente abundante na crosta terrestre, tendo uma concentração média de 13 mg/kg (WHO, 1995). Acredita-se que sua concentração venha aumentando significativamente como resultado da atividade humana. As maiores fontes naturais de chumbo são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas. As maiores fontes geológicas de chumbo são as rochas ígneas e metamórficas (WHO, 1995).

Estima-se que as taxas de emissão natural do chumbo são da ordem de 19000 toneladas por ano (NRIAGU, 1997, apud WHO, 1995), com fontes vulcânicas sendo responsáveis por 6.400 toneladas por ano (WHO, 1995), e o restante são de decorrências da ação antropogênica e pelo transporte do elemento químico através do ar.

O teor de chumbo nos solos varia de região a região, onde em vias de tráfego intenso e de indústrias, os teores de chumbo são bem mais elevados que aqueles encontrados em áreas isoladas (CETESB, 2004).

O solo é considerado um dos depósitos principais de chumbo, pois ao alcançá-lo, este contaminante pode ali permanecer indefinidamente. O chumbo no solo pode estar sob diversas formas: relativamente insolúvel (sulfato, carbonato ou óxido), solúvel adsorvido, adsorvido e co-precipitado, adsorvido em matérias orgânicas coloidais ou

complexado no solo (IPCS, 1995). O pH do solo influencia a mobilidade do metal, que pode sofrer modificações, formar compostos menos solúveis e tornar-se menos disponível.

2.1.3 Produção e consumo mundial

De acordo com as estimativas do International Lead Zinc Study Group – ILZSG (2004), a produção mundial de minério de chumbo primário (mina), em metal contido, atingiu no ano de 2003 um total de 3,1 milhões de toneladas, sendo o continente asiático o maior produtor, superando o continente americano. Também verifica-se que os continentes da Europa, África e a Oceania estão mantendo suas produções de minério em comparação com a América e a Ásia, conforme está apresentado na Figura 2.

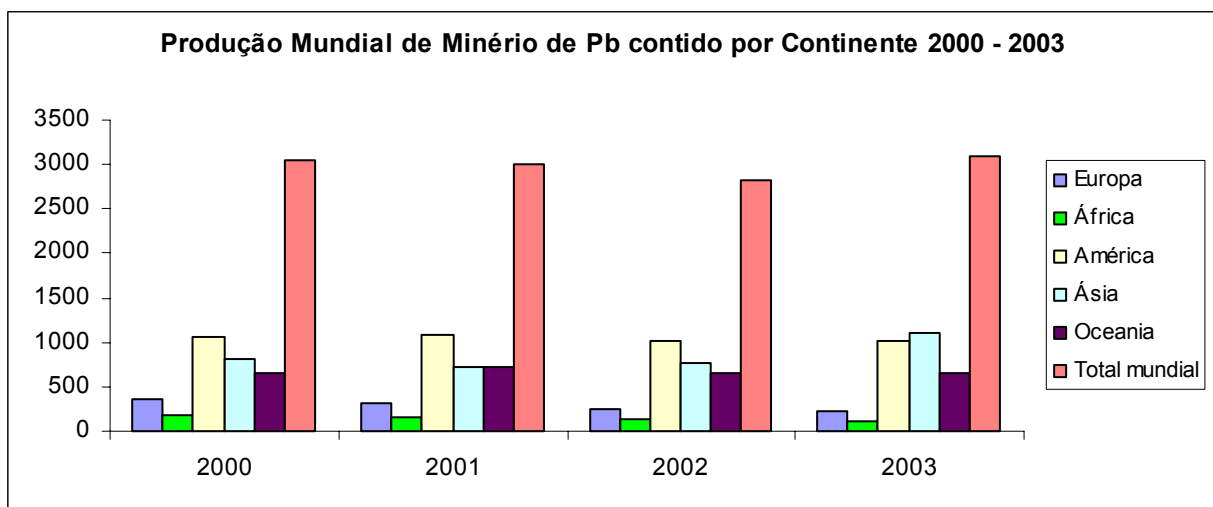


Figura 2 – Produção Mundial de Minério de Pb, por Continente (10^3 t Pb contido), no Período de 2000 – 2003 (ILZSG, 2004).

A produção mundial de chumbo metálico primário proveniente da mina e o secundário obtido a partir da recuperação do metal de sucatas, respectivamente, alcançou 6,7 milhões de toneladas no ano de 2003, sendo a Ásia e América os maiores produtores conforme apresentado na Figura 3.

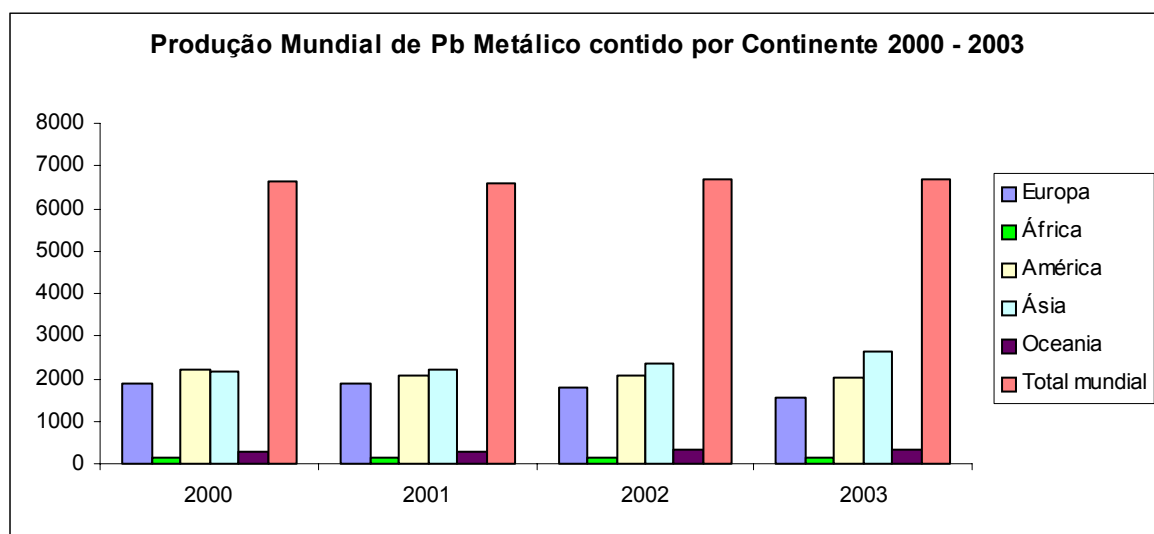


Figura 3 – Produção Mundial de Pb Metálico, por Continente (10^3 t Pb contido), no Período de 2000 – 2003 (ILZSG, 2004).

Os principais países produtores do chumbo nos últimos anos foram os Estados Unidos, China e Alemanha (DNPM, 2004).

A produção de chumbo no Brasil refere-se exclusivamente ao chumbo secundário, e aparece na produção mundial em pequena proporção representando aproximadamente 0,63% no ano de 2000 (DNPM, 2001) como ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Produção mundial de chumbo primário e secundário, por países (10^3 t), no período de 1996 a 1999.

Países	TOTAL ANUAL			
	1996	1997	1998	1999
EUA	1397,6	1448,6	1457	1380,8
CHINA	706,2	707,5	756,9	739,2
ALEMANHA	238,1	329,2	380,2	373,6
REINO UNIDO	351,4	384,1	349,7	348,1
JAPÃO	287,4	296,8	302,1	293,5
AUSTRÁLIA	228,3	228,5	198,2	271,5
FRANÇA	301,1	282,8	290,2	269,6
CANADÁ	310,5	271,4	265	265,5
MÉXICO	226,2	246,1	263,3	228,5
ITÁLIA	209,8	212	199,3	214
BRASIL *	48	53	48	38,4
OUTROS PAÍSES	1474,5	1549,4	1612,6	1622
TOTAL MUNDIAL	5779,1	6009,4	6122,5	6044,7

Fonte: DNPM, 2001. * No Brasil a produção de chumbo refere-se a chumbo secundário.

No Brasil os depósitos de chumbo existentes são: Santa Maria (RS), Vale do Ribeira (PR), Vazante-Morro Agudo (MG), Vale do São Francisco (MG, BA), Palmeirópolis (GO), Chapada (GO), Salobo-Pojuca (PA) e Boquira (BA) (Teixeira, Calaes e Albuquerque, 1996). Estes depósitos, possuem no estado de Minas Gerais uma reserva de 43,5%, no Rio Grande do Sul com 40,1%, Paraná com 11,7%, Bahia e outros estados com os 4,7% restantes (Sumário Mineral DNPM, 2001). A Tabela 2 apresenta as reservas brasileira de chumbo.

Tabela 2 – Reservas brasileira de chumbo em 1999

Municípios	Minério (t)	Chumbo (t)	Teor (%)
Boquira – BA	796.432	37.594	4,72
Paracatu – MG	16.798.519	233.412	1,39
Adrianópolis – PR	2.118.081	86.764	4,10
Cerro Azul – PR	3.618.370	77.808	2,15
Caçapava do Sul – RS	3.501.771	70.035	2,00
Iporanga - SP	10.674	1.152	10,79

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro, 2000.

O chumbo secundário é obtido a partir da recuperação do metal de sucatas e rejeitos. Existem vários países, além do Brasil, que dependem exclusivamente da produção secundária do chumbo: Áustria, Colômbia, República Tcheca, Irlanda, Jamaica, Malásia, Holanda, Nova Zelândia, Paquistão, Filipinas, Portugal, Eslovênia, África do Sul, Espanha, Suíça, Trinidad e Tobago, Tailândia e Ucrânia (JOST, 2001).

No ano de 1999, o Brasil importou 56.256 toneladas de chumbo do Peru, China e Venezuela (99,5% de chumbo primário). No ano de 2000, a importação foi de 70.852 toneladas de chumbo (DNPM, 2001).

Várias recicladoras operam no Brasil abastecendo o mercado interno. As Tabelas 3, 4, 5 e 6 apresentam o comportamento do mercado brasileiro desde 1995 até 1999.

Tabela 3 – Produção de chumbo no Brasil (t)

Produto	1995	1996	1997	1998	1999
Chumbo primário	13.958	-	-	-	-
Chumbo secundário	50.000	48.000	53.000	48.000	38.400
Total	63.958	48.000	53.000	48.000	38.400

Fonte: Anuário Estatístico SMM do MME, 2001.

Tabela 4 – Consumo aparente de chumbo no Brasil (t)

1995	1996	1997	1998	1999
111.683	81.331	113.613	107.932	94.412

Fonte: Anuário Estatístico SMM do MME, 2001.

Tabela 5 – Importação brasileira de chumbo (t)

Produto	1995	1996	1997	1998	1999
Chumbo primário	47.725	33.346	60.633	59.979	56.013
Sucata	-	5.034	780	-	-
Semi-acabados	0	3	14	114	115
Outros	55	2	22	329	128
Total	47.780	38.385	60.669	60.422	56.256

Fonte: Anuário Estatístico SMM do MME, 2001.

Tabela 6 – Exportação brasileira de chumbo (t)

Produto	1995	1996	1997	1998	1999
Chumbo primário	0	15	20	47	1
Sucata	21	-	1	-	3
Semi-acabados	3.179	1.484	31	40	66
Outros	51	50	123	205	190
Total	3.251	1.549	175	292	260

Fonte: Anuário Estatístico SMM do MME, 2001.

No Brasil, o consumo aparente de chumbo no ano de 1999 atingiu um total de 94.412 toneladas, revelando uma quantidade 6,54% inferior à registrada em 1998 (DNPM, 2001). O consumo mundial do metal em 2003 alcançou um total de 6,8 milhões de toneladas, mostrando um aumento de 1,8% comparando a 2002. A América e a Ásia foram os principais consumidores, seguidos da Europa (ILZSG, 2004), conforme a apresentação da Figura 4.

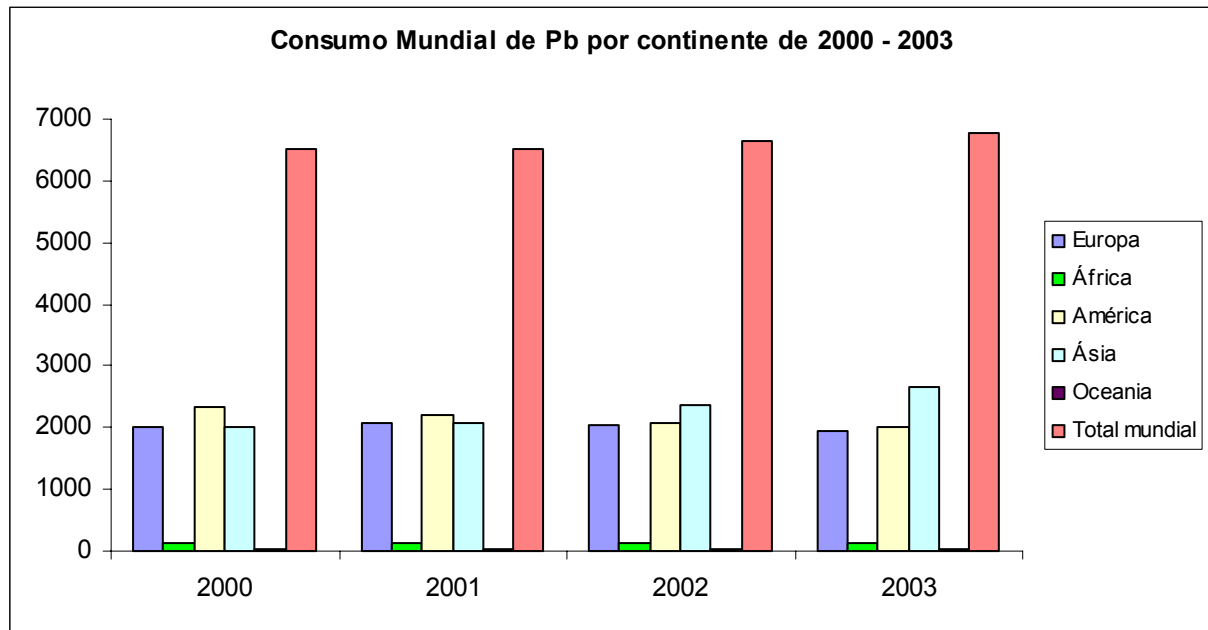


Figura 4 – Consumo Mundial de Pb, por Continente (10³ t), no Período de 2000 – 2003 (ILZSG, 2004).

2.1.4 Principais utilizações

O chumbo foi um dos primeiros metais a ser trabalhado pelo homem, sendo conhecido desde os anos 3500 a.C., de acordo com descobertas arqueológicas realizadas no Egito. O chumbo tem sido um metal essencial na fabricação de produtos utilizados pelo homem. Na forma de ligas e compostos, por exemplo, o chumbo é empregado na fabricação de produtos de alta tecnologia como por exemplo proteção de reatores nucleares, finas placas de componentes eletrônicos, bem como de baterias, tintas e corantes, cerâmicas, cabos e munição (LUND, 1971 e EPA, 1998).

Além de ser usado como matéria-prima, o chumbo é muito importante nos processos de soldagem. Na forma de ligas, composta geralmente por dois ou três metais, serve como elemento de adesão de superfícies. Na indústria eletrônica, além de promover a adesão de componentes à superfície de placas, têm a importante função de propiciar a ligação elétrica entre os componentes e os circuitos eletro-eletrônicos. Através desta dupla função, as soldas feitas com ligas contendo chumbo apresentam um papel

essencial na exploração espacial, na conservação de energia e nas telecomunicações. Portanto, os materiais à base de chumbo estão facilitando o desenvolvimento de computadores rápidos e televisores de alta definição, beneficiando também a tecnologia para confecção de tubos de raios catódicos usados em telas de televisores, computadores e radares.

O chumbo metálico é usado na forma de lâmina ou canos, onde flexibilidade e resistência à corrosão são características requeridas, em indústrias químicas e da construção. É usado também para revestimentos de cabos, como um ingrediente na solda e em material de revestimento na indústria automotiva. É um valioso material protetor contra radiações ionizantes. É usado como metalizante para coberturas protetoras, na manufatura de baterias e, como um banho de tratamento quente, em revestimento de cabos. O chumbo está presente numa variedade de ligas e seus compostos são preparados e usados em grande escala em muitas indústrias. Cerca de 40% do chumbo é usado como um metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos (ATSDR, 1995 e PARMEGGIANI, 1983).

O chumbo é um metal bastante versátil quanto ao seu emprego em produtos industriais. Ele pode ser endurecido através da adição de outros metais e ser utilizado como liga metálica produzindo componentes, soldas e outros materiais. Além de ligas metálicas, vários compostos utilizando chumbo podem ser preparados e empregados na indústria química, cerâmica, etc. A Tabela 7 apresenta exemplos de ligas metálicas e compostos, bem como suas utilizações.

Tabela 7 – Utilização do chumbo e suas ligas

Compostos	Composição Química	Aplicação
Chumbo-Cobre	Pb/Cu	Folhas metálicas, tubulações, proteções para cabos de energia elétrica que precisam ser enterrados, precipitadores de vapores ácidos.
Chumbo-Antimônio	Pb/Sb	Baterias ácidas de chumbo, postes e conectores, munição, tubos e válvulas que entram em contato com operações químicas que usam ácido sulfúrico ou soluções de sulfatos em temperaturas elevadas, pesos de balanceamento em rodas automotivas.
Chumbo-Estanho-Antimônio	Pb/ Sn/ Sb	Letras tipográficas, miniaturas ornamentais, ornamentos para caixões, fivelas de cintos e troféus.
Chumbo / Estanho	Pb/ Sn	Solda e camada de recobrimento em componentes eletrônicos, em radiadores para automóveis, trocadores de calor, filtros de ar, filtros de óleo.
Chumbo / Cálcio	Pb/ Ca	Grelhas para baterias ácidas, anodos para eletrodeposição e quilhas de barcos.
Chumbo / Cálcio / Alumínio	Pb/ Ca/ Al	Grelhas para baterias ácidas.
Chumbo /Cálcio / Estanho	Pb/ Ca/ Sn	Grelhas para baterias ácidas e anodos para eletrodeposição.

Continuação Tabela 7

Chumbo / Prata	Pb/ Ag	Anodo insolúvel para eletrodeposição utilizando zinco e manganês, anodo na proteção catódica de tubos de aço e estruturas mergulhadas na água do mar, soldas submetidas a altas pressões e temperaturas, sistemas de resfriamento, grelhas e baterias.
Chumbo /Prata / Antimônio/ Cobre	Pb/Ag/Sb/Cu	Finas placas metálicas em eletrônica.
Chumbo / Prata / Cálcio	Pb/Ag /Ca	Eletrodeposição de zinco.
Chumbo/ Estanho/Estrôncio	Pb/Sr/Sn	Grelhas para bateria ácida de chumbo livre de manutenção.
Chumbo / Índio	Pb/In	Soldar metais e vidros.
Chumbo / Telúrio	Pb/Te	Tubos para instalações químicas, proteção de reatores nucleares, recobrimento de cabos.
Chumbo / Lítio	Pb/Li	Grelhas para baterias.
Acetato de chumbo	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ $3\text{H}_2\text{O}$	Impermeabilizador, verniz, inseticida, antiferrugem em pinturas, reagente analítico e tintura de cabelo.
Arseneto de chumbo	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$	Inseticida, herbicida.
Arsenito de chumbo	$\text{Pb}(\text{AsO}_2)_2$	Inseticida.
Borato de chumbo	$\text{Pb}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Verniz e secante de pintura, camada em cerâmica eletricamente condutiva.

Continuação Tabela 7

Nitrato de chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Explosivos, processo de gravura e litografia.
Carbonato básico de chumbo	$2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$	Pigmentos para pintura de exteriores, coberturas cerâmicas.
Cloreto de chumbo	PbCl_2	Preparação de sais de chumbo, pigmentos de cromato de chumbo e reagente analítico.
Cromato de chumbo	PbCrO_4	Pigmento em pinturas industriais, borracha, plásticos, camadas cerâmicas, análise orgânica.
Cianeto de chumbo	$\text{Pb}(\text{CN})_2$	Metalurgia.
Dimetilditiocarbamato de chumbo	$\text{Pb}[\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2]_2$	Acelerador de vulcanização.
Dióxido de chumbo	PbO_2	Agente oxidante, eletrodo, baterias de chumbo ácido, agente curador para elastômeros de polisulfato, reagente analítico.
Fluoborate de chumbo	$\text{B}_2\text{F}_8\text{Pb}$	Sal para eletrodeposição de chumbo.
Fluoreto de chumbo	PbF_2	Aplicações eletrônicas e ópticas, materiais sólidos cristalinos para laser, lubrificantes de filmes secos na forma de cerâmico.
Formato de chumbo	$\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2$	Reagente em determinações analíticas.
Hidróxido de chumbo	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	Sais e dióxidos de chumbo.
Linoleato de chumbo	$\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2$	Medicamento, secante em pinturas e verniz.

Continuação Tabela 7

Maleato tribásico de chumbo	$C_4H_6O_5Pb$	Agente estabilizador em alta temperatura para vinis e agente de vulcanização de polietileno clorosulfonado.
Óxido de chumbo	PbO	Baterias de armazenamento, cimentos cerâmicos, vidros, verniz, pinturas, esmaltes, fabricação de chumbo vermelho, cimento, acelerador de borracha.
Molibdato de chumbo	$PbMoO_4$	Química analítica e pigmentos.
Naftalenato de chumbo	$C_7H_{12}O_2Pb$	Catalisador para reação entre ácidos gordurosos não saturados, pintura e secante de verniz, preservativo de madeira, inseticida e sulfatos na presença de ar.
Óxido vermelho de chumbo	Pb_3O_4	Baterias de armazenamento, vidros, cerâmica, verniz, esmalte, pintura protetora para metais.
Fosfato de chumbo	$Pb_3(PO_4)_2$	Agente estabilizador para plástico.
Sulfato de chumbo	$PbSO_4$	Baterias de armazenamento e pigmentos de pintura.
Sulfeto de chumbo	PbS	Cerâmica, detector de radiação infravermelho, fonte de chumbo para extração do metal, semicondutor, cobertura cerâmica.

Fonte: EPA, 1998.

No Brasil o uso do tetraetilchumbo foi proibido desde 1978 e no seu lugar utiliza-se o etanol. Existem outros países que ainda utilizam esse aditivo na gasolina, o qual é encontrado em quantidade considerável na biosfera (WINTER, 1998).

2.1.5 Toxidez

Embora os processos naturais e antropogênicos sejam responsáveis pela liberação do chumbo no ambiente, a contaminação antropogênica é predominante (ATSDR, 1995). A dispersão do chumbo no ambiente iniciou-se há cerca de 5000 anos. Aproximadamente metade de 300 milhões de toneladas de chumbo produzidas através da história, persiste na forma de contaminação (NCR, 1993, citado por BELLINGER & SCHWARTZ, 1997) e, com a ação antropogênica, a circulação do chumbo na biosfera é estimada em aproximadamente 1,2 milhões de toneladas (NIAGRU, PACYNA, 1988, citados por BELLINGER & SCHWARTZ, 1997).

O chumbo polui o solo, a água e o ar e desta forma contamina os organismos vivos, devido ao efeito bioacumulativo, em toda a cadeia alimentar (trófica). O chumbo não é um elemento essencial na nutrição e está presente na natureza em concentrações muito baixas. Os microorganismos presentes no solo são mais sensíveis ao chumbo que as plantas superiores. (KOLJONEN *et al.*, 1992).

Resíduos de metais, compostos organometálicos e substâncias orgânicas representam provavelmente a maior ameaça potencial para a saúde humana. Suas características comuns são os aspectos acumulativos para a cadeia alimentar, com persistência no meio ambiente. Entre os metais, o arsênico, o cádmio, o chumbo, o selênio e o cromo têm sido encontrados como vestígio em alimentos e na água. Todos são potenciais carcinogênicos (MONTORO, 1983).

A Figura 5 determina a rota do chumbo na exposição humana.

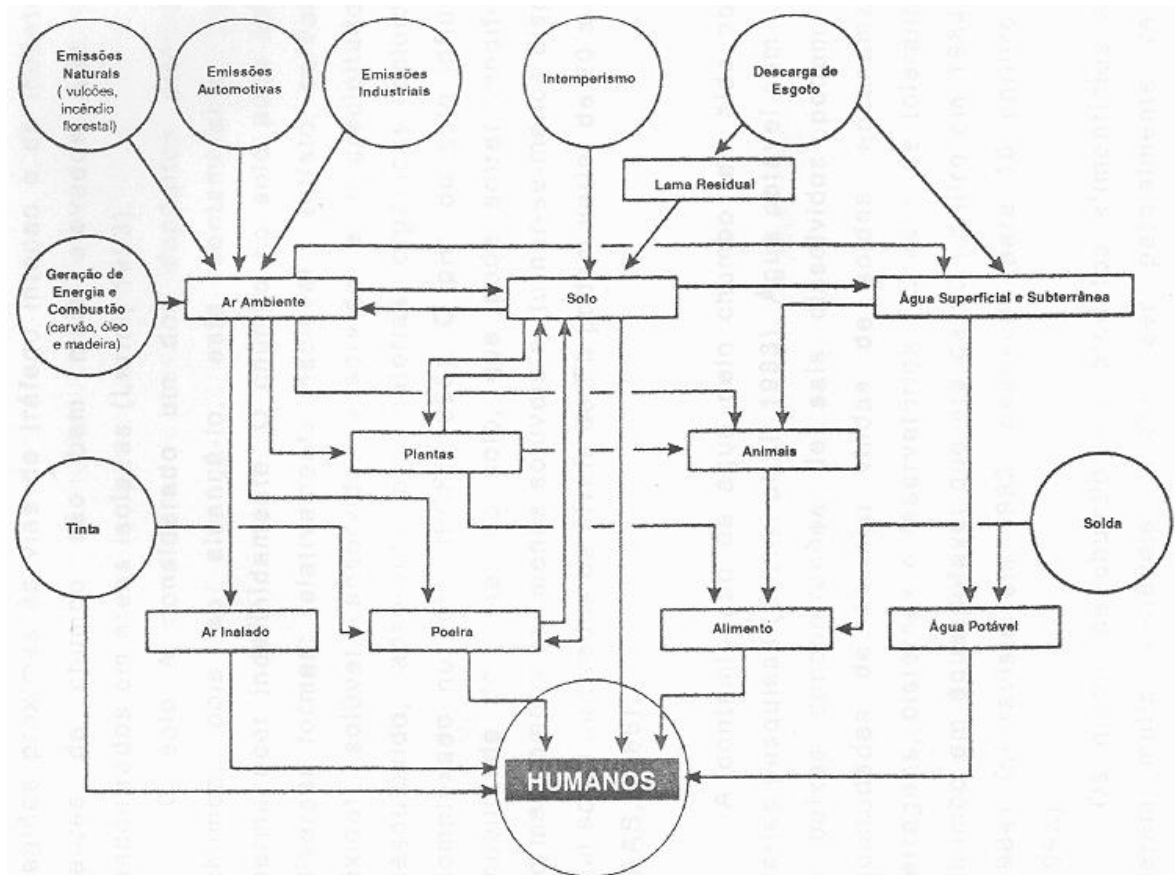


Figura 5 – Rotas do chumbo na exposição humana (IPCS, 1995)

As atividades de mineração e fundição de chumbo primário (oriundo do minério) e secundário (oriundo da recuperação de sucatas ou baterias) constituem importantes fontes emissoras de chumbo. O impacto das atividades de mineração e fundição pode persistir por longo período de tempo no ambiente (WHO, 1995).

2.1.6 Efeitos na saúde e parâmetros aceitáveis

Níveis aceitáveis de chumbo são regulamentados para a água através da Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005 em substituição a CONAMA 20 de 1986. Quanto às concentrações aceitáveis em humanos, só existe regulamentação para a exposição ocupacional, através das normas trabalhistas.

Uma concentração de chumbo no sangue menor que 10µg/dl é recomendada

como aceitável pelo OMS (Organização Mundial de Saúde), CDC (Center for Disease Control) e ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). A ACGIH recomenda este limite também para mulheres grávidas (FAO/OMS, 1994).

Existem outros parâmetros biológicos citados na literatura que podem ser utilizados como método de avaliação complementar como, por exemplo: determinação de chumbo no cabelo e dentes, o aumento de ferro sangüíneo, a diminuição de hemoglobina, etc. A Tabela 8 apresenta os parâmetros biológicos que limitam a exposição dos trabalhadores ao chumbo no ambiente de trabalho.

Tabela 8 – Parâmetros biológicos ocupacionais

Parâmetro	Classe de exposição			
Biológico	I	II	III	IV
Chumbo no sangue (µg/100ml)	Até 40	40 – 60	60 – 70	Acima de 70
Chumbo na urina (µg/l)	Até 70	70 – 120	120 – 400	Acima de 400
Medidas individuais	Controle anual	Controle trimestral	Afastamento da fonte de exposição e exame para os expostos	Afastamento do trabalho. Eventual trabalho em local especializado
Medidas ambientais	Nenhuma	Controle do ambiente de trabalho	Necessário melhorar as condições tecnológicas do ambiente de trabalho	

Fonte: MACHADO, 2002.

Os parâmetros da Tabela 8 indicam a necessidade de alterações no processo, no ambiente e ou afastamento do trabalhador das áreas de exposição ao metal pesado.

O chumbo provoca alterações no sangue e na urina, ocasionando doenças graves como invalidez total e irreversível. Ocasiona problemas respiratórios, provoca alterações renais e neurológicas. As principais alterações são no desenvolvimento cerebral das crianças, podendo provocar o idiotismo (WHO, 2004).

A relação entre o chumbo e o sistema nervoso central está associada a uma série de síndromes como por exemplo: síndrome encéfalo-polineurítica (alterações sensoriais, perceptuais e psicomotoras), síndrome astênica (fadiga, dor de cabeça, insônia, distúrbios durante o sono e dores musculares), síndrome hematológica (anemia hipocrômica moderada e aumento de pontuações basófilas nos eritrócitos), síndrome renal (nefropatia não específica, proteinúria, aminoacidúria, uricacidúria, diminuição da depuração da uréia e do ácido úrico), síndrome do trato gastrointestinal (cólicas, anorexia, desconforto gástrico, constipação ou diarreia), síndrome cardiovascular (miocardite crônica, alterações no eletrocardiograma, hipotonia ou hipertonia, palidez facial ou retinal, artiosclerose precoce com alterações cerebrovasculares e hipertensão) e síndrome hepática (interferência de biotransformação) (WHO, 2004).

Apesar de menos agressivo na água do que no ar, depositado nos ossos, musculaturas, nervos e rins, provoca estado de agitação, epilepsia, tremores, perda de capacidade intelectual e anemia.

O chumbo e seus compostos minerais podem provocar uma intoxicação conhecida por saturnismo e a sua entrada no organismo pode dar-se por três modos:

- Penetração digestiva de poeiras grossas, devido à sujidade dos dedos, a bebidas ou alimentos contaminados;
- Absorção cutânea que é mínima, mas possível em casos de lesões da pele;
- Penetração respiratória de poeiras muito finas e sobre tudo de vapores.

Uma vez absorvido, o chumbo é habitualmente eliminado pelas vias naturais. Todavia, parte dele pode acumular-se nos órgãos do corpo e nos ossos, explicando-se assim, os casos patológicos retardados que se manifestam quando o chumbo penetra novamente no ciclo biológico. As manifestações clínicas (de ordem digestiva, nervosa, renal e sanguínea) de saturnismo profissional são, em regra, precedidas de um período mais ou menos longo de impregnação saturnina latente, essencialmente biológica; neste estado habitualmente reversível pode ser determinado através de diversos testes, dos quais, alguns deles pelo menos, devem efetuar-se de modo sistemático (WHO, 2004).

2.2 O CHUMBO E SUA INTERAÇÃO COM O MEIO AMBIENTE

Cada vez mais as indústrias estão tendo que se conscientizar em relação às exigências ambientais impostas pelos países, pois isso se deve ao processo de globalização.

As questões dos padrões internacionais de qualidade ambiental esperada na ISO 14000, a conscientização dos atuais consumidores e também do processo de divulgação da educação ambiental nas escolas são os principais fatores que influenciam nesse processo.

A partir de 1986, para a instalação de indústrias poluidoras faz-se necessário o Estudo de Impacto Ambiental e o Relatório de Impacto Ambiental bem como das medidas mitigadoras deste impacto (EIA/RIMA). Este relatório é analisado e julgadas a pertinência das medidas para só então ser aprovado (CONAMA). As indústrias instaladas antes desta regulamentação não são obrigadas a seguir estes protocolos, exceto se comprovado algum dano ambiental, quando então podem ser submetidas a ação judicial por crime ao meio ambiente, podendo ser condenada a corrigir ou ressarcir o dano causado.

A Câmara de Comércio Internacional (ICC), estabeleceu uma série de princípios de Gestão Ambiental sendo eles:

- Prioridade organizacional;
- Gestão integrada;
- Pesquisa e processo de melhoria;
- Educação do pessoal;
- Prioridade de enfoque;
- Produtos e serviços;
- Atendimento, divulgação e orientação ao consumidor;
- Equipamentos e operacionalização;
- Enfoque preventivo;
- Fornecedores e subcontratados;
- Planos de emergência;
- Transferência de tecnologia;
- Contribuição ao esforço comum;
- Transparência de atitude.

Os principais benefícios potenciais que um Sistema de Gestão Ambiental (SGA) pode oferecer a uma empresa, após sua implementação e manutenção está relacionada na Tabela 9.

Tabela 9 – Benefícios potenciais de um SGA

ÁREA	BENEFÍCIO POTENCIAL
Legal	<p>Evita litigação, multas e custos legais.</p> <p>Evita custos de limpeza e processos civis.</p> <p>Aumenta a confiabilidade de órgãos reguladores.</p> <p>Mantêm a empresa à frente dos desenvolvimentos legais e reguladores.</p>
Imagem	<p>Imagem melhorada perante a sociedade.</p> <p>Melhor atração como empregador.</p> <p>Relações com a comunidade melhorada.</p>
Gerenciamento	<p>Evita crise gerencial e demanda não programada sobre a alta direção.</p> <p>Consistência nos temas ambientais.</p> <p>Identificação e redução de riscos de incidentes ambientais.</p> <p>Intercâmbio de informações entre setores operacionais.</p> <p>Comparação e demonstração de cumprimento de metas.</p>
Financeira e de Negócios	<p>Controle de custos melhorado.</p> <p>Redução de consumo de matérias-primas.</p> <p>Habilitação a atender às exigências dos fornecedores / compradores.</p> <p>Aumento da confiança dos investidores e seguradoras.</p> <p>Redução de prêmios de seguradoras.</p> <p>Medidas de proteção otimizadas.</p> <p>Participação melhorada no mercado de ações.</p>

Fonte: WIEMES, 2003.

2.2.1 Soluções para minimização de resíduos

No início dos anos 80, na Alemanha Ocidental, várias empresas começaram a verificar que as despesas realizadas com a proteção ambiental podem transformar-se numa vantagem economicamente competitiva. Diante disso, muitas organizações passaram gradualmente a incluir no conceito de seus negócios a gestão ecológica, com programas de reciclagem, minimização de resíduos, economia de energia elétrica e água, aproveitamento de resíduos gerados no processo entre outros.

As soluções devem ser escolhidas a partir de abordagens distintas, “ em vez de simplesmente dispor seus resíduos, o homem passou a procurar alternativas mais lógicas, que se propõem a tratar, reaproveitar, minimizar ou até eliminar a geração de resíduos, contribuindo, cada uma dessas alternativas, em escala crescente, para a solução efetiva do problema” conforme sugerido por (VALLE, 2000):

- **Minimizar** – consiste numa abordagem preventiva, direcionando ações para redução do volume e o impacto ambiental causado pelos resíduos.
- **Valorizar** – é uma abordagem orientada para extrair valores materiais ou energéticos dos resíduos gerados, favorecendo para a redução dos custos de destinação dos resíduos.
- **Reaproveitar** – é uma abordagem fundamentalmente corretiva, pois está direcionada para trazer de volta ao ciclo produtivo matérias-primas, substâncias e produtos extraídos dos resíduos, podendo ou não gerar receita para a empresa.
- **Dispor** – abordagem passiva, direcionada para conter os efeitos dos resíduos.

A Figura 6 apresenta de forma esquemática a prioridade adotada no gerenciamento de resíduos.

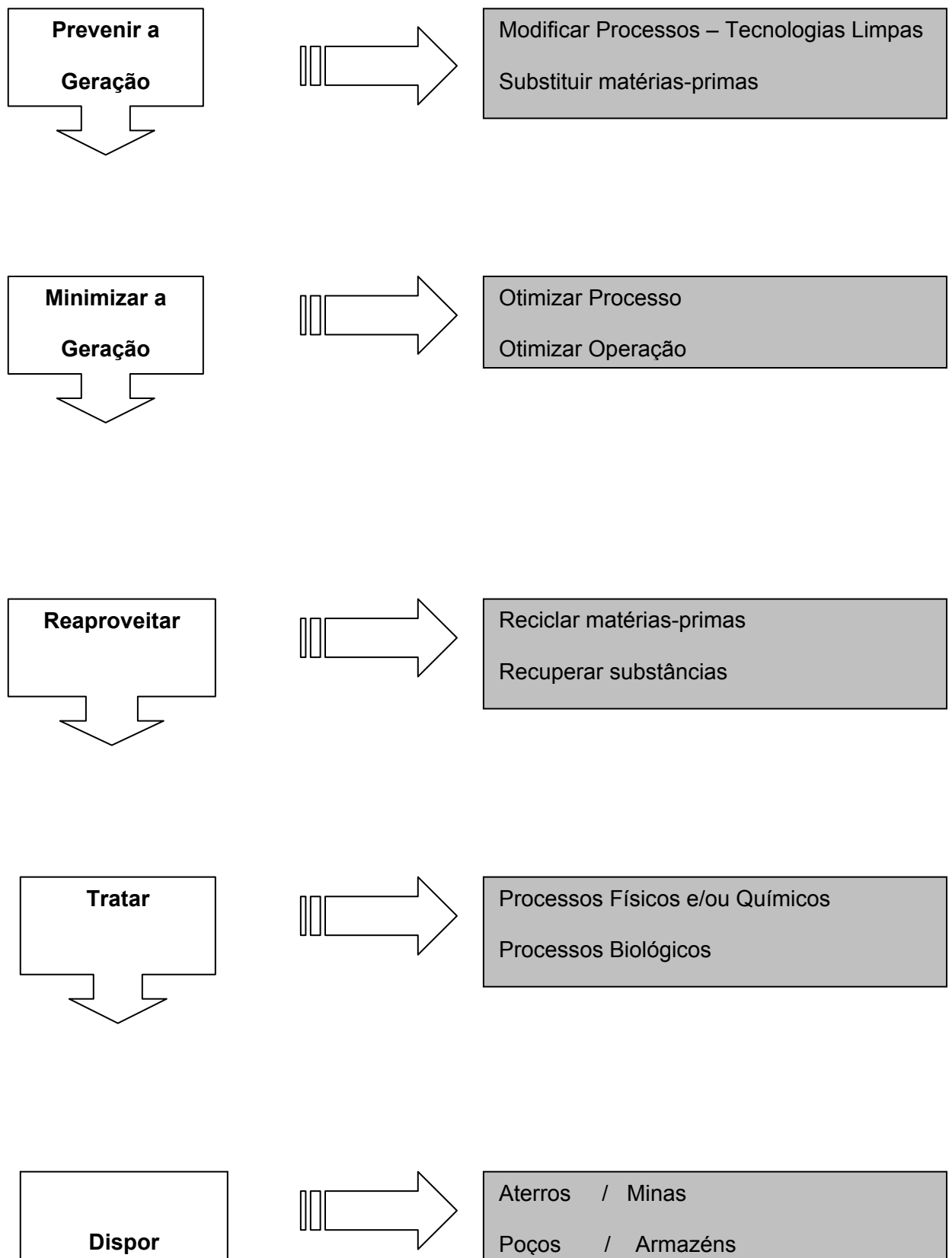


Figura 6 – Gerenciamento de resíduos (WIEMES, 2003) .

2.3 TIPOS DE CHUMBO

Existem duas formas de obtenção do chumbo “puro” denominados chumbo primário e chumbo secundário. O chumbo primário é obtido por mineração a partir de minérios como a galena, cerusita e anglesita que se encontram naturalmente na crosta terrestre. O chumbo secundário é obtido através do processo de reciclagem e refino retornando à sua forma “pura” (EPA, 1998).

2.3.1 Chumbo primário

A obtenção de chumbo primário ou chumbo mineral se inicia com a extração da galena, composta basicamente de sulfeto de chumbo (PbS), contendo ainda pequenas quantidades de cobre, zinco, ferro, prata e traços de outros elementos. O minério é desintegrado da mina, britado por trituradores do tipo cone ou moinho de bola, transformando o minério em pó com granulometria na faixa de 65 – 325 mesh e pode ter concentração de 3 a 8% de chumbo. Por gravidade e/ou flotação seletiva, as partículas do metal são separadas da ganga (material mineral não aproveitado). A parte metálica é lavada, filtrada e seca. Esse material, contendo entre 45 – 75% de metal é encaminhado até o concentrador (EPA, 1998) e armazenado segundo sua composição elementar (SPEAR et al., 1998) para posteriormente ser submetido a refino. O processamento do chumbo primário é composto por três etapas que são: a sinterização, a redução e o refino do metal. As reações desenvolvidas durante as operações de fundição do chumbo e os toxicantes aos quais os trabalhadores estão expostos nessa atividade, estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Reações durante a fundição do chumbo e exposição ocupacional

Operação	Finalidade	Equipamento	Reações	Exposição
				ocupacional (concentração / emissão) %
Sinterização	Converte sulfetos	Máquina de	$2 \text{ PbS} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow$	SO_2 (0 – 6,5)
	em óxidos e	sinterizar	$2 \text{ PbO} + 2 \text{ SO}_2$	(total fluxo)
	sulfatos	1000°C		
Fundição (redução)	Remove as		$2 \text{ PbO} + 2 \text{ C} \rightarrow$	CO (2%)
	impurezas, reduz		$2 \text{ Pb} + 2 \text{ CO}$	SO_2 (0,01 – 0,2)
	componentes do	Alto forno de		poeira de silício
Refinamento	Pb contendo 94 –	chumbo	$\text{PbO} + \text{CO} \rightarrow$	poeira de Pb
	98% de Pb e		$\text{Pb} + \text{CO}_2$	outros óxidos
	escória			metálicos.
Refinamento	Remoção de Cu,			Impurezas Cu,
	S, As, Sb e Ni da	Panelas de		Sn, Bi, As, Sb,
	solução	drossagem	Várias	CO , Cd, poeira de Pb

Fonte: BURGUESS, 1995.

2.2.2 Chumbo secundário

O processo de reciclagem de chumbo é de grande importância para o mundo e principalmente para o Brasil, por não possuir grandes reservas naturais de chumbo e a demanda por esse elemento químico vem aumentando desde 1986 (WINCKEL e RICE, 1998). Além de preservar o meio ambiente o processo de reciclagem do chumbo procura garantir que esse elemento aumente o seu ciclo de vida. O chumbo reciclado conserva as

mesmas propriedades físico-químicas do chumbo primário e passa a ser matéria-prima desse metal (JOLLY e RHIN, 1994).

No início dos anos 90 cerca de 47% da produção mundial de chumbo procedia da fundição de chumbo secundário e no final dos anos 90, já era de 60% (STONE, 1999). A principal fonte de matéria-prima para a reciclagem e obtenção do chumbo metálico é a bateria ácida. Essas baterias são utilizadas em automóveis há mais de cem anos.

Esse é o metal mais reciclado pela indústria no mundo, sendo que cerca de 80% de todo o chumbo produzido no mundo é usado na fabricação de baterias automotivas, e mais de 95% das baterias usadas nos Estados Unidos e Europa são recicladas. A Figura 7 compara o refino de chumbo primário com a obtenção do chumbo secundário, mostrando o crescimento da reciclagem de chumbo desde os anos 80 até 1998 e estima o crescimento de 1998 até o ano de 2006 (WINCKEL e RICE, 1998).

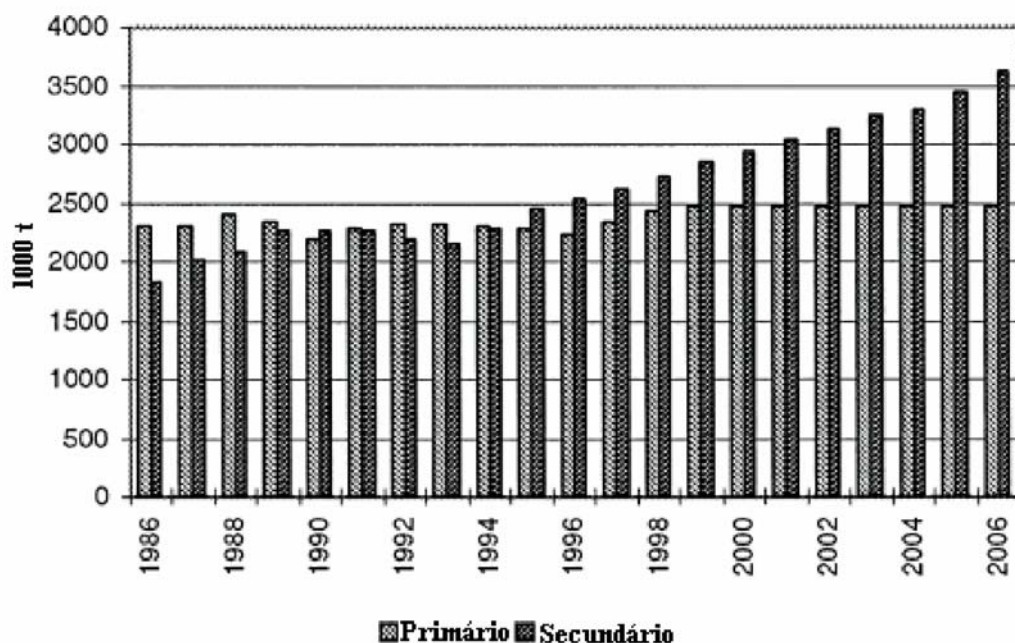


Figura 7 – Comparação entre a obtenção de chumbo por extração mineral e por reciclagem (WINCKEL e RICE, 1998).

2.4 BATERIAS ÁCIDAS DE CHUMBO

As baterias ácidas de chumbo tiveram seu amadurecimento a partir de um modelo primitivo idealizado em 1854 pelo médico Wilhelm Josef Sinsteden, mas a bateria ácida de chumbo foi inventada e desenvolvida por Raymond Gaston Planté em 1860. No método de fabricação de Planté, a bateria consistia de duas tiras longas de folhas de chumbo, intermediadas por camadas de tecido grosso, sendo o conjunto imerso em uma solução de 10% de ácido sulfúrico. Após os experimentos de Planté, numerosas pesquisas foram realizadas tornando a bateria de chumbo ácida parecida com a de hoje. Dentre elas se destacam a aplicação de uma camada de pasta de óxido de chumbo sobre uma grelha expandida pesquisada por Faure 1881, a fabricação de grelhas com liga chumbo-antimônio desenvolvida por Sellon em 1881 e muitas outras contribuições que se encontram na Tabela 11.

Tabela 11 – Histórico da bateria de chumbo-ácido

Data	Autor	Desenvolvimentos
1860	Planté	Primeira bateria ácida de chumbo utilizável.
1881	Faure	Primeira bateria utilizando, no eletrodo positivo, folhas de chumbo cobertas com pasta de óxido de chumbo e ácido sulfúrico.
1881	Sellon	Grelha de liga de chumbo antimônio.
1881	Volckmar	Perfurou a placa de chumbo usada como suporte para o óxido.
1882	Brush	Fixou o óxido de chumbo à placa de chumbo.
1882	Gladstone e Tribe	Apresentou a teoria da reversibilidade da reação do sulfato na bateria ácida de chumbo.

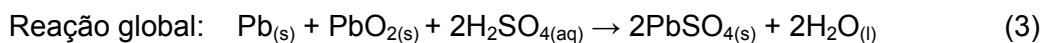
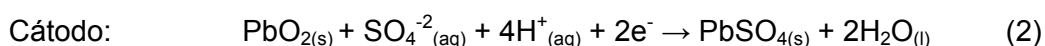
Continuação Tabela 11

1883	Tudor	Empastou a grelha pré-tratada pelo método de Planté com uma mistura de óxidos.
1886	Lucas	Formou placas de chumbo em solução de cloratos e percloratos.
1890	Philipart	Construção de eletrodo tubular com anéis individuais.
1890	Woodward	Construção de eletrodo tubular.
1910	Smith	Introduziu divisões de borracha na caixa da bateria.
1920 até o presente		Pesquisas de materiais e construção, especialmente expansores, óxidos e técnicas de fabricação.
1935	Haring e Thomas	Grelhas de liga de chumbo cálcio.
1935	Hamer e Harned	Comprovação experimental da teoria da reação reversível do sulfato.
1956 – 1960	Bode e Voss Ruetschi e Cahan J. Burbank W. Feittknrecht	Classificação das propriedades das duas estruturas cristalinas do PbO_2 (alfa e beta)
1970 até o presente		Tecnologia da grelha de metal expandido; compostos plástico/grelha metálica; baterias chumbo-ácida seladas e livres de manutenção; fibras de vidro e separadores melhorados; baterias de alta densidade de energia (acima de 40Wh/kg)

Fonte: LINDEN, 1984.

A bateria de chumbo ácido são conjunto de acumuladores elétricos recarregáveis, interligados convenientemente, construídos e utilizados para receber, liberar e armazenar energia elétrica por meio de reações químicas envolvendo chumbo e ácido sulfúrico (ABINEE, 2004).

Uma bateria é composta de várias células, conectadas em série ou em paralelo, ou ambas, dependendo da voltagem e capacidade desejadas. A célula consiste de três componentes que são o ânodo, o cátodo e o eletrólito. O anodo (1), ou eletrodo negativo é o eletrodo redutor que envia elétrons para o circuito externo e se oxida durante a reação eletroquímica. O cátodo (2), ou eletrodo positivo é o eletrodo oxidante que recebe elétrons do circuito externo e se reduz durante a reação eletroquímica. O eletrólito é um condutor iônico que promove um meio para a transferência de elétrons, através dos íons, dentro da célula, entre o ânodo e o cátodo (3). O eletrólito é tipicamente um líquido, que pode ser constituído de água ou outro solvente que dissolva sais, ácidos ou bases para permitir a condutividade iônica. As equações envolvidas no processo são as seguintes:



Fonte: ABINEE, 2004.

A Figura 8 apresenta o esquema de uma bateria ácida de chumbo utilizada em automóveis.



Figura 8 – Esquema dos componentes da bateria ácida de chumbo (ABINEE, 2001).

A produção anual estimada de baterias chumbo ácido para automóveis está descrita na Tabela 12, e a percentagem do uso dessas baterias no mercado global em 1995 estão dispostas na Tabela 13.

Tabela 12 – Produção anual estimada da baterias chumbo-ácido para automóveis

País / Região	Produção (milhões)	%
Estados Unidos	117	40,3
Europa	87	30,0
Japão	36,2	12,5
Outros países	49,8	17,2
Total	290	100

Fonte: JOST, 2001.

Tabela 13 – Uso das baterias chumbo-ácido (% do mercado global) em 1995

Tipo	Europa	Estados Unidos	Japão	Outros	Total
Automotiva	19,0	30,0	9,0	13,0	71,0
Industrial	13,0	8,0	2,0	1,0	23,0
Genérica	1,2	2,0	1,5	0,3	5,0
Total	33,2	40,0	12,5	14,3	100

Fonte: JOST, 2001.

No Brasil, segundo o Anfavea (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores) a estimativa da frota de autoveículos no ano de 1999 era de aproximadamente 18,7 milhões. E a quantidade de chumbo utilizado na indústria automotiva segundo essa estimativa é de 197 mil toneladas.

Porém há um grupo de usuários dessas baterias ácidas de chumbo no Brasil, da qual não se pode realizar qualquer estimativa, por falta de informações. Esses usuários são os navios, motocicletas, centrais telefônicas, hospitais, edifícios e outros que utilizam baterias como acumuladores de energia para serem empregadas na substituição da energia elétrica convencional (MACHADO, 2002).

2.5 RECICLAGEM DE BATERIAS AUTOMOTIVAS

A bateria ácida de chumbo é um produto industrial complexo, composto por vários materiais diferentes (JOLLY e RHIN, 1994). É constituída de componentes metálicos, solução ácida, plásticos e polímeros. A Tabela 14 mostra a composição, em massa, de uma bateria.

Tabela 14 – Composição média de uma bateria de chumbo-ácido para automóveis

Componentes	Massa (%)
Chumbo	61,2
Água	13,3
Ácido sulfúrico puro	9,6
Caixa de polipropileno	8,2
Grelha metálica (Sb, Sn, As)	2,1
Polietileno (separadores)	2,0
Conexões (Cu)	0,3
Outros materiais (plásticos, papel, madeira, PVC)	3,3

Fonte: JOLLY e RHIN, 1994.

Na reciclagem de baterias chumbo-ácido, estão envolvidos quatro etapas:

O processo de reciclagem do chumbo de baterias automotivas passa por quatro estágios: trituração e separação do plástico, fusão do chumbo em forno rotativo, com a posterior separação e destinação da escória de fundição e o refino do chumbo. Como subprodutos do processo obtêm-se uma solução eletrolítica que é tratada em uma estação de tratamento de efluentes (ETE), a escória de fundição que pode ser armazenado em um aterro de resíduos perigosos controlado e os particulados que geralmente são armazenados em um baghouse e reutilizados no processo devido sua alta concentração de Pb.

Segundo (JOST, 2001) em processos modernos de abertura e quebra da bateria, o contato humano é geralmente mínimo, pois são realizados em dispositivos mecanizados e confinados. Entretanto, dependendo do processo utilizado, as fontes comuns de impacto ambiental são:

- poeiras contaminadas com chumbo e eletrólito ácido;
- chumbo particulado;
- detritos contaminados.

O processo de redução do chumbo consiste em isolar o chumbo metálico da

mistura de várias substâncias obtidas da sucata de bateria: chumbo metálico, óxido de chumbo (PbO), sulfato de chumbo (PbSO₄) e outros metais, como cálcio, cobre, prata, antimônio, arsênio e estanho.

Dentre as fontes comuns de impacto ambiental do processo de redução, destacam-se:

- rejeitos contaminados com chumbo;
- poeira contaminada com chumbo (dos filtros);
- emissão de SO₂;
- emissão de compostos clorados;
- produção de escória.

Na literatura estima-se que em média são gerados cerca de 300 – 350 kg de escória para cada tonelada de chumbo metálico produzido, e cerca de 5% dessa escória são compostos de chumbo (JOST, 2001).

O objetivo do processo de refinamento é remover quase todo o cobre, antimônio, arsênio, e estanho restantes, transformando o chumbo duro ou antimonial, em chumbo mole. Esse processo pode ser muito poluente se nenhuma medida de controle for tomada. Algumas fontes de impacto ambiental no processo de refinamento do chumbo são:

- emissão de vapores de chumbo;
- emissão de SO₂
- produção e remoção de uma poeira seca e fina com um % alto de Pb e outros metais;
- liberação de gás cloro (Cl₂).

2.5.1 Minimização de resíduos gerados na reciclagem de baterias automotivas

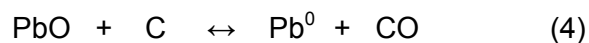
A Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), em parceria com várias empresas produtoras de baterias automotivas no Brasil, desenvolveu um trabalho de orientação para minimizar os resíduos gerados no processo de reciclagem das baterias automotivas, seguindo as seguintes etapas:

- Neutralização do ácido sulfúrico (eletrólito): essa solução é retirada das baterias automotivas, colocadas em um tanque (reservatório), onde são neutralizadas e reprocessadas.
- Recuperação do plástico (polipropileno): esse material é separado das baterias automotivas abertas, depois passa por uma etapa de limpeza, seleção e separação onde seu destino final será novamente se tornar uma caixa ou tampa de bateria.
- Recuperação de grelhas ou placas (chumbo): utilizado para produção do chumbo secundário (proveniente do processo de reciclagem do chumbo), com objetivo de ser utilizado para produção de novas baterias automotivas.

2.5.2 Metalurgia do chumbo

O chumbo, tanto na extração quanto na reciclagem, é submetido a processo pirometalúrgico. A pirometalurgia da recuperação de chumbo envolve reações de oxidação-redução sob alta temperatura 1000 °C (MACHADO, 2002). A sucata metálica de chumbo é composta de chumbo metálico, óxidos e sulfato de chumbo. Para que ocorra a redução da sucata metálica a chumbo metálico, são adicionados carbono e ferro como agentes redutores e todos os componentes submetidos a altas temperaturas. Duas reações

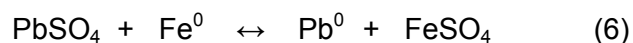
ocorrem simultaneamente (4) e (5):



Fonte: MACHADO, 2002.

Neste caso, os óxidos de chumbo (PbO e PbO₂) reagem com carbono (C - agente redutor) resultando na formação de chumbo metálico (Pb⁰) e gases de carbono.

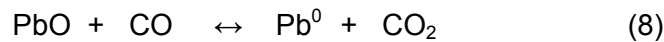
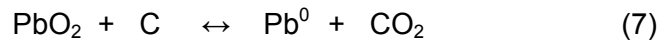
Numa terceira reação, o sulfato de chumbo (PbSO₄) reage com ferro metálico (Fe⁰ – agente redutor) formando chumbo metálico (Pb⁰) e sulfato de ferro (FeSO₄), conforme a reação química (6).



Fonte: MACHADO, 2002.

2.5.2.1 Produção de carbono

O carbono utilizado como agente redutor no processo de recuperação de chumbo é obtido a partir da devolatilização de coque, carvão mineral ou vegetal. A devolatilização do carvão ocorre por processo de pirólise através de aquecimento em forno, obtendo-se uma mistura de carbono (C), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Portanto a sucata metálica poderia estar reagindo segundo mais duas reações (7) e (8).



Fonte: MACHADO, 2002.

2.5.2.2 Escória da pirometalurgia

No processo para reduzir o sulfato de chumbo é utilizado ferro na forma de sucata de aço ou de ferro fundido. Esta sucata possui, além de ferro, carbono e baixos teores de outros metais como o antimônio. Estes metais ficam retidos na escória enquanto o carbono é incorporado à atmosfera de redução. Um outro componente retido na escória é o chumbo não convertido, que permanece na forma de óxidos e sulfato. Portanto a escória pode ser composta de FeSO_4 , PbSO_4 , PbO , PbO_2 e resíduos metálicos.

2.5.2.3 Fase gasosa

Os gases retirados do processo (gases de exaustão) são compostos basicamente de dióxido de carbono e aproximadamente 5 % de monóxido de carbono. Parte do sulfato é convertido a SO_2 e se incorpora aos gases de exaustão. Há também a liberação de vapor d'água, produto da queima do combustível.

2.6 FORNO DE RECICLAGEM ROTATIVO

O forno rotativo é composto por um cilindro horizontal de aço, com seu contorno interno revestido por refratários, montado sobre rodas com uma leve inclinação e motor para girar o cilindro. A rotação e o atrito com o refratário envolvem o resíduo através do

forno, melhorando assim a homogeneização do resíduo sólido a ser processado. O aquecimento da carga, cuja composição típica é apresentada na Tabela 15, é feito por gás ou óleo enriquecido com oxigênio injetado através de um queimador que se localiza na extremidade oposta à que se destina ao carregamento. Esta disposição do queimador permite a introdução de materiais dentro da câmara do forno mesmo após o início do processo. A alimentação do forno pode ser feita utilizando um alimentador retrátil ou uma bomba de êmbolo e o processo de recuperação de chumbo ocorre por bateladas. A Figura 9 apresenta o esquema de um forno rotativo típico (EPA, 1998). O forno rotativo é muito versátil, pois pode ser utilizado para processar resíduo sólido e pastoso.

Tabela 15 – Carga típica para recuperação de chumbo (MACHADO, 2002)

Componente	Massa (%)
Sucata Metálica	80
Ferro	11
Carvão	5
Areia	4

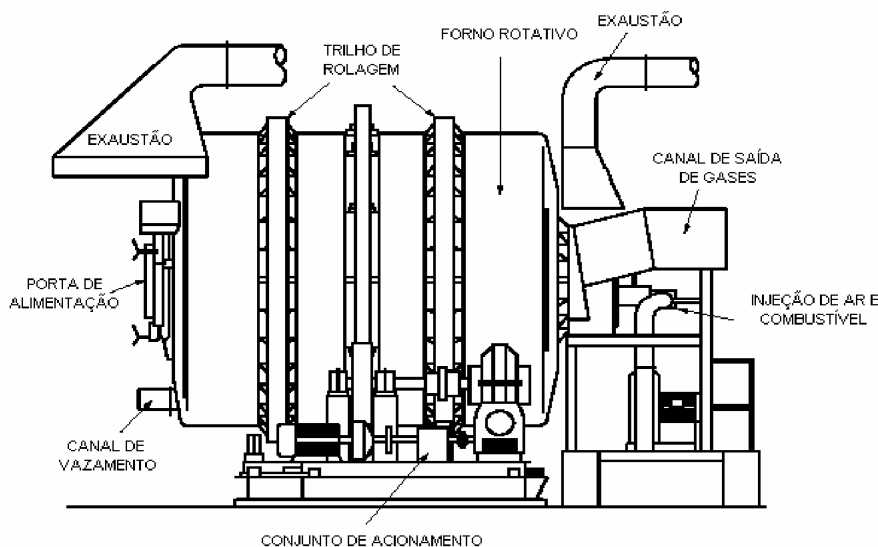


Figura 9 – Esquema de um forno rotativo (EPA, 1998).

O forno rotativo trouxe várias vantagens para a obtenção de metais, seja utilizando o mineral metálico como matéria prima ou reciclando metais previamente usados pela indústria. Algumas destas vantagens estão listadas abaixo (SUTTIE, 1995 e LAMM, 1998):

- é capaz de processar uma grande variedade de materiais e a composição da carga pode ser modificada rapidamente;
- admite uma larga faixa de temperaturas operacionais;
- trabalha com grande variedade de combustíveis: óleo pesado, óleo leve, gás natural, GLP, etc;
- uma variedade de agentes de redução pode ser usada: coque, finos de carvão, coque de petróleo, etc;
- o investimento de capital para sua instalação e manutenção é moderado;
- há a possibilidade de produzir pequenos lotes de diferentes qualidades (admite variações de composição);
- admite a possibilidade de controlar a distância tanto o carregamento quanto o manuseio;
- o sistema opera em bateladas facilitando o planejamento de paradas para manutenções e feriados.

2.6.1 Utilização de oxigênio como comburente

O uso do oxigênio trouxe uma série de vantagens que justifica sua utilização até os dias de hoje. A mais importante é o fato de que é possível utilizar 100 % de oxigênio em fornos com atmosfera de oxidação, neutra e de redução. Mais algumas destas vantagens são relacionadas a seguir:

- Melhora o aproveitamento de calor - quando se utiliza ar como comburente toda a massa de nitrogênio que entra no forno se aquece desperdiçando parte do calor. Ao se introduzir oxigênio puro é possível reduzir o desperdício de energia no processo;
- Admite uma grande variedade de combustíveis - como o óleo pesado, gás natural, GLP (Gás Liquefeito de Petróleo);
- Aumenta a temperatura no processo - facilitando as operações;
- Melhora a estabilidade de chama - tornando desnecessário o uso de piloto ou pós queimadores;
- Redução do volume de gás de combustão - o volume de gás residual total é reduzido em cerca de 60 a 70 %;
- Melhor combustão - combustíveis e orgânicos queimam mais completamente porque o tempo de residência é maior e a temperatura da chama é mais alta;
- Menos perda de metal na escória - aumentando-se a temperatura do processo a viscosidade do material torna-se menor possibilitando uma taxa maior de conversão do chumbo a metal e diminuindo o teor de chumbo na escória;
- Produção de tipos de escória não reativa - com a diminuição do teor de chumbo na escória, esta se torna menos tóxica e oferece menor risco ao meio ambiente em consequência da sua disposição.

2.7 CASOS DE NÃO CONFORMIDADE DO USO DO CHUMBO COM A LEGISLAÇÃO

Apesar de existir uma legislação muito rigorosa quando se trata do meio ambiente, podemos destacar alguns casos de não conformidade com a lei que trata dos resíduos industriais perigosos no caso em discussão o “chumbo” e que causaram graves contaminações tanto no meio ambiente como nos seres humanos, como por exemplo:

INDÚSTRIA DE RECICLAGEM DE CHUMBO TONOLLI

A fábrica está instalada no bairro de Parateí na zona rural, região do Vale da Paraíba, no estado de São Paulo, cercada por plantações de hortifrutigranjeiros, criadores de animais, nascentes, córregos e bem próximo ao Rio Paratú, que é um dos rios que desembocam no Rio Paraíba do Sul, responsável pelo abastecimento de vários municípios (ESTADÃO, 2002). A Figura 10 mostra o rio Paraíba do Sul, o qual foi contaminado pelos rejeitos de chumbo.



Figura 10 – Rio Paraíba do Sul (FERNANDES, 2002).

O passivo ambiental da empresa é de 120.000 toneladas de rejeitos de chumbo além da emissão de gases tóxicos bem acima dos níveis permitidos, oriundos da linha de produção, que foram acumulados no pátio da empresa durante dezessete anos, a céu aberto. Há contaminação de meio ambiente, trabalhadores e moradores próximo a indústria (CETESB, 2002).

A decisão judicial além de determinar a interdição da fábrica, ajuizado em 1998 após um longo processo, pela Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Jacareí, região do Vale do Paraíba, no Estado de São Paulo, junto com técnicos da CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental) do governo do Estado, ainda

obriga a remoção das 120.000 toneladas de rejeitos de chumbo para um aterro industrial especializado, sob pena de multa diária estipulada em R\$ 20.000,00/dia. Todo o rejeito está sendo transferido para o aterro industrial da Ecosistema em São José dos Campos no estado de São Paulo (CETESB, 2002).

A Figura 11 apresenta a entrada da fábrica Tonolli e ao fundo se encontra as montanhas acumuladas dos rejeitos de chumbo (JORNAL VALE PARAIBANO, 2002).



Figura 11 – Entrada da fábrica Tonolli (CHIARADIA, 2002).

SHELL DO BRASIL S/A

A empresa Shell do Brasil S/A contaminou uma área de pelo menos 180.000 m² na Vila Carioca, região do Ipiranga, na zona sul da cidade, localizado no estado de São Paulo, onde moram cerca de 30.000 pessoas e está contaminada (subsolo, águas subterrâneas e ar) por uma série de substâncias tóxicas muitas delas cancerígenas. A empresa já teve uma fábrica de pesticidas no local e mantém a cerca de 50 anos uma unidade para armazenamento de combustíveis (ESTADÃO, 2002).

A contaminação se deve ao fato de a Shell ter, por cerca de 40 anos, enterrado no solo, sem nenhuma proteção, borras de combustíveis que ficavam no tanques de armazenamento após sua limpeza. Também foram enterradas sobras de pesticidas no solo (ESTADÃO, 2002).

A presença de poluentes inicialmente foi constatada em 1993, por meio de uma denúncia apresentada pela SIMPETROL (Sindicato dos Trabalhadores no Comércio de Minerais e Derivados de Petróleo) e pelo Greenpeace.

CONTAMINAÇÃO POR CHUMBO EM CRIANÇAS NA CIDADE DE BAURU

A empresa AJAX está situada na cidade de Bauru, interior do estado de São Paulo, dentro de uma unidade de conservação ambiental conhecida como Margem Limpa – Campo Novo, destinada a preservação do cerrado e ao lado de conjuntos residenciais de baixa renda. Uma área superior a 1 Km² está contaminada, inclusive os moradores, alimentos, fauna e flora (ESTADÃO, 2002).

A unidade metalúrgica AJAX, que emprega aproximadamente 100 trabalhadores, está interditada desde o final de janeiro de 2002, por ordem da CETESB, que relacionou 28 itens para a empresa se enquadrar nas normas ambientais (ESTADÃO, 2002).

A AJAX funciona desde 1958, possui hoje cerca de 1.100 funcionários, sendo 100 deles no setor de reaproveitamento do chumbo de baterias usadas, que funciona separada da linha de montagem. Ao redor da unidade poluidora existem vários bairros com população superior a 5.000 pessoas, que deverão ser examinadas para avaliar o grau de contaminação existente (ESTADÃO, 2002).

Crianças que moram em torno da indústria apresentaram contaminação por chumbo superior a 10 micrograma por decilitro, o máximo admitido pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

POLUIÇÃO POR CHUMBO EM SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO (BA)

A empresa francesa PENARROYA OXIDE S/A, criou em 1958, para atuar no Brasil, a subsidiária COBRAC (Companhia Brasileira de Chumbo). A COBRAC começou a operar em Santo Amaro da Purificação no estado da Bahia, no ano de 1960, na forma de uma usina para produzir lingotes de chumbo. Em 1989, a COBRAC foi vendida e incorporada à empresa Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., pertencente ao grupo TREVO (CORREIO BRAZILIENSE, 2005).

A usina Plumbum se localiza à Noroeste da zona urbana de Santo Amaro, a 300m da margem do rio Subaé, principal rio da bacia hidrográfica do rio Subaé, no recôncavo estado da Bahia. A implantação da usina provocou pouco tempo depois, várias reclamações dos moradores, em relação à morte de animais e perda da produção de hortas. A empresa resolveu o impasse comprando as terras mais próximas à fábrica. As atividades da fundição foram paralisadas em 1993, após 33 anos em operação (CORREIO BRAZILIENSE, 2005).

Para melhor compreensão do problema, dividir-se-á sua história em 3 períodos:

- 1960 – 1975: representado pelo início das atividades da COBRAC, até o indeferimento do pedido de expansão da indústria. A escolha da localização da fábrica foi muito pouco favorável: os corpos receptores tinham pouca capacidade de diluição e dispersão dos poluentes, construção da fábrica num vale do terreno, suavemente acidentado, a 290m das margens do rio Subaé, efluentes líquidos eram lançados no rio, o qual apresenta baixo volume de água, sem nenhum tratamento.
- 1975 – 1993: início das pesquisas desenvolvidas pela UFBA, até o abandono da fábrica pela Plumbum Mineração e Metalúrgica Ltda. – Grupo Trevo. A partir de 1975 vários estudos e pesquisas foram efetuados enfocando os níveis de contaminação por Pb e Cd no ecossistema local e município. O processo utilizado era o metalúrgico que resultou no lançamento na atmosfera de subprodutos

indesejáveis, além de gerar e dispor no solo, ao longo de três décadas, cerca de 500.000 toneladas de escória.

- 1993 – até o presente momento: pesquisas realizadas na USP, até o encapsulamento da escória determinada pela justiça de Santo Amaro. A utilização de tecnologias que não previam o controle seguro sobre os efluentes líquidos e gasosos, destacando-se: o material particulado emitido pela chaminé da fábrica, os efluentes lançados in natura no rio Subaé, a lixiviação das águas de drenagem da escória, a escória depositado a céu aberto sem nenhum tratamento, que motivou sua utilização pela população e pela prefeitura, nos jardins e pátios das escolas e na pavimentação de ruas. Os filtros instalados na chaminé da fábrica, apesar de conter materiais particulados de alta toxidade, eram removidos e dispostos de forma inadequada permitindo que funcionários e transeuntes os levassem para dentro das residências e as utilizassem na forma de tapetes e colchões de dormir.

CUBATÃO EMISSÃO DE METAIS PESADOS

Em Cubatão, baixada Santista, estado de São Paulo, houve há cerca de dez anos, denúncias de um alto índice de anencefalia (ausência de cérebro) em recém-nascidos e este problema estaria relacionado com a emissão industrial de metais pesados, notadamente o Pb (ESTADÃO, 2002).

ADRIANÓPOLIS A CIDADE ESQUECIDA ATRÁS DAS MONTANHAS DE CHUMBO

As toneladas de resíduos de chumbo deixados a céu aberto na cidade de Adrianópolis, pela empresa Plumbum, deixaram também rastro de morte e contaminação. A denúncia ocorreu no dia 14 de março de 2001 através do vice-prefeito da cidade de Adrianópolis, o qual procurou o presidente da Comissão Permanente de Ecologia e Meio

Ambiente da Assembléia Legislativa do estado do Paraná.

A área de estudo localiza-se no Alto Vale do Ribeira, extremo sudeste do Estado de São Paulo e nordeste do Estado do Paraná, e abarcou os municípios de Cerro Azul, Adrianópolis, Ribeira, Iporanga e Eldorado. Essa região abrigou várias minas de chumbo, zinco e prata, que estiveram em operação durante longos períodos do século passado, e uma refinaria, Plumbum, localizada na zona rural de Adrianópolis, ativa de 1945 a 1995. O Vale do Ribeira é conhecida como a região que apresenta baixos indicadores de renda e desenvolvimento humano em um total de 32 municípios onde residem, aproximadamente, 500.000 habitantes. A região tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por hospedar parte significativa dos remanescentes da Mata Atlântica, pelo fato do rio Ribeira de Iguape e afluentes constituir um importante reservatório de água doce, à meia distância das metrópoles Curitiba e São Paulo, e também pela beleza natural de suas paisagens naturais e patrimônio cultural, representado por suas comunidades ribeirinhas e litorâneas. Vários estudos, realizados a partir da década de 1980, comprovaram inequivocamente que a bacia do Ribeira foi muito afetada pelas atividades econômicas levadas a efeito na região, em especial, pela atividade de mineração e metalúrgica do Alto Vale. Esses efeitos tornaram-se visíveis na contaminação dos sedimentos fluviais por chumbo, zinco, cobre e arsênio, e, mais episodicamente, pelo registro de elevadas concentrações de metais nas águas. Entre esses diagnósticos de qualidade ambiental citam-se (FIGUEIREDO *et al.*, 2003 e CETESB, 2000).

A empresa parou suas atividades na região no ano de 1995, devido ao alto custo de produção e baixo preço de venda no mercado.

A Figura 12, apresenta algumas fotos da região do Vale da Ribeira.



a)



b)



c)

Figura 12 – Vale da Ribeira a), b) e c) (FIGUEIREDO et al., 2003).

CAPÍTULO 3

- MATERIAIS E MÉTODOS -

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O objetivo deste capítulo é apresentar como foi realizado o procedimento experimental para a reciclagem de chumbo das baterias automotivas, utilizando o processo pirometalúrgico. Este processo é utilizado pela maioria das empresas recicladoras atuantes no estado do Paraná que são cerca de vinte e duas. E também citar as normas ambientais vigentes no Brasil e no estado do Paraná com relação ao chumbo.

Faz parte da metodologia experimental o estudo do processo, a identificação e caracterização química dos resíduos gerados. Onde a execução da metodologia foi realizada através de visitas de campo a uma empresa recicladora de baterias sendo que durante estas visitas foram coletadas amostras dos resíduos de escória e particulados gerados no processo. Para a determinação química dos materiais contidos nas amostras foram realizadas análises de Fluorescência de raiosX. O efluente líquido e o plástico, não foram analisados, pois esses dois materiais são recicláveis e já possuem uma tecnologia própria.

O efluente líquido que é constituído por água e sais presentes nas baterias como também a água proveniente da etapa do processo de corte são armazenados em reservatórios e encaminhados através de caminhão tanque a uma empresa recicladora que concentra os sais presentes neste fluído utilizando o mesmo em pigmentos.

O plástico (carcaça da bateria), é devolvido para as empresas que fabricam as baterias através de um acordo comercial. Esse material é triturado em forma de grânulos para confecção de novas baterias.

Também foram coletadas as seguintes informações:

- Quais as matérias-primas utilizadas na obtenção do chumbo secundário;

- O custo de cada matéria-prima utilizada no processo de obtenção do chumbo secundário;
- Identificação dos resíduos gerados no processo de obtenção do chumbo secundário;
- Reações químicas do processo;
- Dados do processo de reciclagem.

Toda a descrição do processo de reciclagem do chumbo inclusive o fluxograma se encontra no anexo. Em anexo também está apresentado um levantamento primário do custo de reciclagem de baterias automotivas. Nesta avaliação não está sendo levado em consideração o custo de energia elétrica, água, oxigênio e óleo de xisto.

3.1.1 Identificação dos resíduos gerados no processo

Neste item serão apresentadas as correntes geradoras dos resíduos e a sua identificação as quais estão presentes nas Figuras 13, 14 e 15.

- Solução ácida da bateria e plástico



Figura 13 – Baterias que contêm o plástico e solução ácida.

- Escória



Figura 14 – Escória como resultado do processamento da reciclagem do chumbo.

Na Figura 14 podemos identificar uma quantidade grande de chumbo metálico reciclado no chão, o que conseqüentemente resulta em uma perda de rendimento no processo, perda de energia e aumento da contaminação, pois esse material é puro e tem um alto valor de mercado.

- Particulados



Figura 15 – Emissão de particulados proveniente do forno rotativo.

Na Figura 15 o sistema de exaustão que está localizado na parte de trás do forno não está operando com eficiência, ocasionando um ambiente com muita fumaça e agressivo as pessoas que trabalham na área como ao meio ambiente.

3.2 ESTUDO DO PROCESSO DE RECICLAGEM DO CHUMBO

O processo de reciclagem do chumbo secundário utilizado pela empresa é o pirometalúrgico, onde os compostos metálicos tendem a diminuir sua estabilidade química com o aumento da temperatura, esse processo geralmente envolve a fusão ou a ebulição de produtos e reagentes. A empresa não realiza a etapa do refino, mas está em processo de estruturação para a execução dessa etapa no seu processo no ano de 2005, melhorando a qualidade do seu chumbo reciclado.

3.3 DADOS DO PROCESSO DE RECICLAGEM

Com base nas informações obtidas junto a empresa foi possível a execução dos objetivos propostos:

- Caracterização dos resíduos gerados no processo de reciclagem do chumbo;
- Minimização dos resíduos gerados no processo de reciclagem do chumbo com propostas de melhorias no processo;
- Identificação dos indicadores ambientais de emissões e resíduos gerados no processo de reciclagem do chumbo seguindo a legislação ambiental vigente no Brasil.

3.3.1 Caracterização dos resíduos gerados no processo de reciclagem do chumbo

Uma das primeiras etapas realizadas nesse projeto foi à realização de uma análise de todos os resíduos gerados no processo executado da seguinte forma: foram coletadas amostras da escória e do material particulado presente no saco coletor mais

conhecido como **baghouse** e analisado em Fluorescência de raiosX para determinação da composição química dos materiais. Com estes resultados as etapas que ocorrem no processo começam a serem definidas.

A caracterização da escória e dos particulados gerados no processo são etapas críticas, que necessitam de uma monitoração, para que se possa atender a legislação e se eles estão dentro dos padrões de emissão. E também para que o rendimento do processo como um todo não seja prejudicado pelo não aproveitamento do chumbo que ainda pode estar presente na escória.

A caracterização dos resíduos do processo é também uma rota a satisfazer um outro objetivo que é a redução da geração de resíduos, efluentes e emissões utilizando técnicas de inertização, neutralização, etc.

3.3.2 Análise das emissões dos particulados

Uma amostra do particulado emitido no processo de fundição do chumbo da empresa, foi retirado para que fosse realizada uma análise química desse material por Fluorescência de raiosX no Laboratório de Minerais e Rochas – LAMIR. A coleta foi executada da seguinte forma:

- pela parte inferior do baghouse foi retirado cerca de 5.000 gramas de amostra;
- essa amostra foi quarteada para uma coleta representativa e retirada cerca de 100 gramas;
- seca-se o material a ser analisado em estufa a 70° C por 12 horas;
- retira-se da estufa e coloca-se em dessecador até que a temperatura esteja ambiente;
- das 100 gramas pesa-se 7g do material a ser analisado misturando com 1,4g de aglomerante inerte da marca Hoechst;
- essa mistura foi prensada em uma prensa da marca PFAFF com uma pressão de 40.10^3 kgf/cm^2 para confecção das pastilhas;

- as pastilhas foram analisadas no equipamento de Fluorescência de raiosX, da marca Philips modelo PW 2400, para determinação da composição química;
- também foi executada a análise de perda ao fogo que se desenvolve na seguinte forma: pesa-se cerca de 2 gramas de amostra em um cadinho de porcelana e colocado por 3 horas em uma mufla à 1000°C, retira o cadinho da mufla e coloca-o dentro de um dessecador até que a temperatura esteja ambiente. Pesa-se novamente o cadinho e pela diferença de peso inicial do final determina-se o percentual de perda ao fogo.
- com o valor da perda ao fogo o mesmo é colocado num programa que recalcula a correção da composição química do material.

3.3.3 Análise da escória

Também foram coletadas amostras das escórias do processo de reciclagem de baterias automotivas para a realização de análise desse material por Fluorescência de raiosX no Laboratório de Minerais e Rochas – LAMIR. A Figura 16 apresenta o equipamento de Fluorescência de raiosX, marca Philips e modelo PW 2400.



Figura 16 – Equipamento de Fluorescência de raiosX

A coleta foi realizada da seguinte forma: foram separadas três placas da escória de fundição do chumbo, sendo uma em cada dia, essas amostras foram recortadas em três porções parte inferior, parte central e parte superior. A escória foi quebrada em pequenos pedaços, britada, quarteada para retirada de uma amostra representativa e pulverizado em um moinho de carbeto de tungstênio para que fosse possível preparar as pastilhas e realizado a análise através da Fluorescência de raiosX. A metodologia utilizada para confecção das pastilhas foi a seguinte:

- seca-se o material a ser analisado em estufa a 70° C por 12 horas;
- retira-se da estufa e coloca-se em dessecador até que a temperatura esteja ambiente;
- pesa-se 7g do material a ser analisado misturando com 1,4g de aglomerante inerte da marca Hoechst;
- essa mistura foi prensada em uma prensa da marca PFAFF com uma pressão de 40.10^3 kgf/cm^2 para confecção das pastilhas;
- as pastilhas foram analisadas no equipamento de Fluorescência de raiosX, da marca Philips modelo PW 2400, para determinação da composição química;

-
- também foi executada a análise de perda ao fogo que se desenvolve na seguinte forma: pesa-se cerca de 2 gramas de amostra em um cadinho de porcelana e colocado por 3 horas em uma mufla à 1000°C, retira o cadinho da mufla e coloca-o dentro de um dessecador até que a temperatura esteja ambiente. Pesa-se novamente o cadinho e pela diferença de peso inicial do final determina-se o percentual de perda ao fogo.
 - com o valor da perda ao fogo o mesmo é colocado num programa que recalcula a correção da composição química do material.

CAPÍTULO 4

- RESULTADOS E DISCUSSÃO -

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE RECICLAGEM DO CHUMBO

De acordo com os estudos realizados na empresa de reciclagem, pode-se identificar que existem algumas peculiaridades no processo de reciclagem das baterias automotivas que são: grande variação no rendimento de produção, perda de chumbo para escória causando assim prejuízo econômico e prejuízo ambiental. A Figura 17 apresenta dados sobre a produção de chumbo secundário (kg) da empresa de reciclagem obtido da reciclagem das placas de baterias utilizadas (kg), no período de Janeiro até Setembro do ano de 2004.

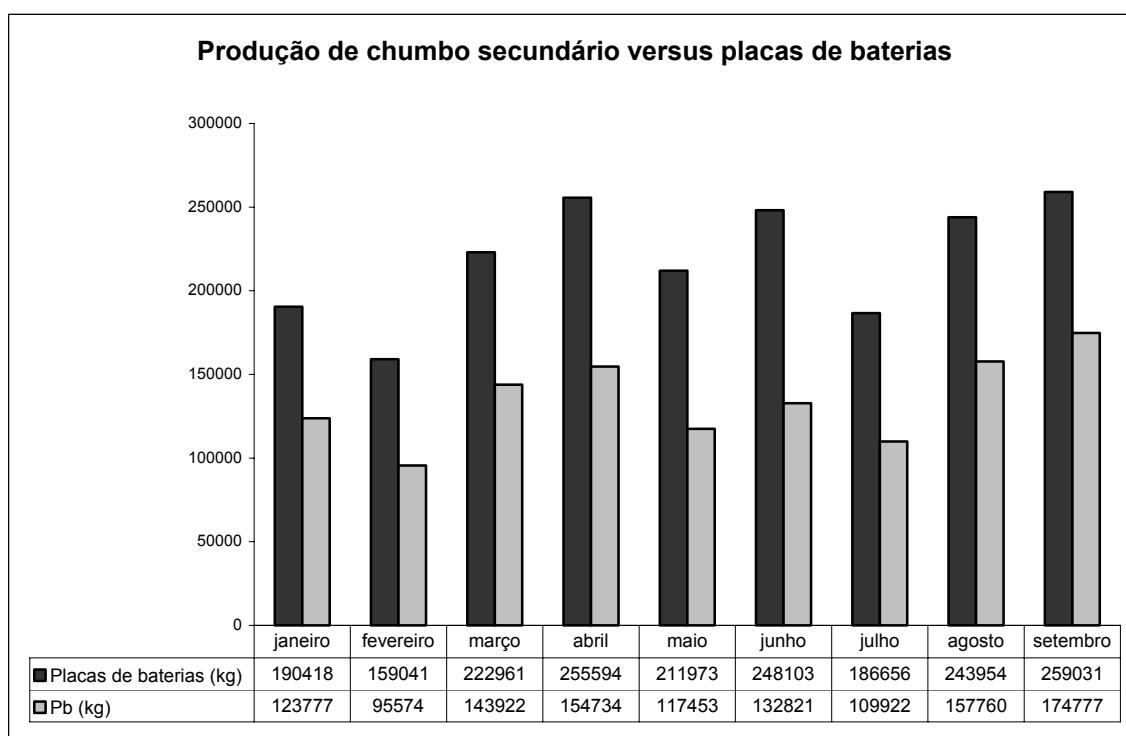


Figura 17 – Balanço da produção de Pb secundário a partir da reciclagem das placas de baterias utilizadas no período de Janeiro à Setembro de 2004.

Na Figura 17 pode-se observar que ocorre uma grande variação na quantidade de placas de baterias utilizadas, a qual proporciona um desequilíbrio do processo, e conseqüentemente uma variação na produção de chumbo secundário.

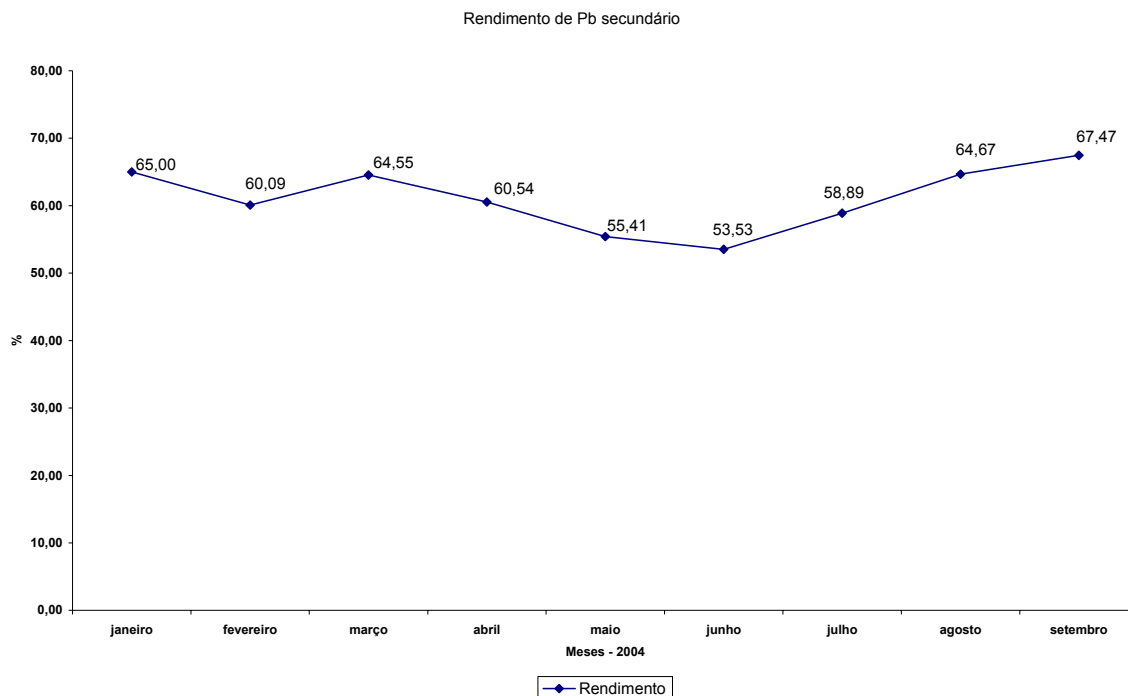


Figura 18 – Rendimento de chumbo secundário no período de Janeiro à Setembro de 2004.

A Figura 18 apresenta o rendimento em % obtido de chumbo secundário no período de Janeiro à Setembro de 2004 no processo de reciclagem das baterias automotivas. Todo o processo de cálculo do rendimento se encontra no anexo.

As Figuras 17 e 18 apresentam uma grande instabilidade no rendimento de chumbo secundário, variando de 53,53% (pior resultado – Junho) à 67,47% (melhor resultado – Setembro). Também identificou-se que nos períodos de Fevereiro à Junho ocorreu um decaimento no rendimento de chumbo secundário, enquanto que no período de Junho à Setembro ocorreu um aumento no rendimento.

Com os resultados apresentados na Figura 18 foi possível diagnosticar a grande variação no rendimento do processo e conseqüentemente a indicação dos principais problemas que podem estar ocorrendo e também algumas sugestões da melhor maneira de executar, como por exemplo:

- a única matéria-prima realmente pesada é a placa de chumbo das baterias,

sofrendo grandes variações em cada batelada de produção. Como sugestão propõem-se que sejam utilizados de preferência uma mesma quantidade de placas de baterias.

- a areia, o carvão e a limalha de ferro são colocados em um reservatório padrão conforme mostra a Figura 19, sem serem pesadas além de estarem expostas as ações climáticas. Devido a esse problema da questão de pesagem das matérias-primas que serão utilizadas no processo de reciclagem das baterias é que ocorrem grandes perdas, principalmente de limalha de ferro e carvão vegetal, pois esses materiais não possuem uma granulometria constante e estão dispostos a céu aberto conforme mostra a Figura 20. Como sugestão propõem-se que tanto a limalha de ferro, o carvão e a areia sejam colocadas no recipiente para serem pesados, ou seja, todos os materiais devem ser pesados, e posteriormente misturados as baterias e que as áreas onde estão armazenados a limalha de ferro e o carvão vegetal sejam cobertas.



Figura 19 – Reservatório padrão

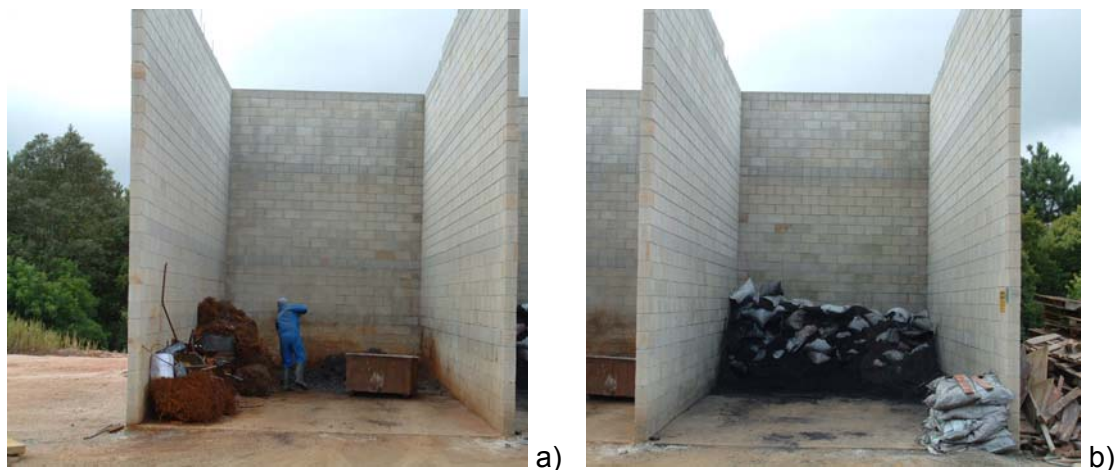


Figura 20 – Armazenamento da limalha de ferro (a) e carvão vegetal (b).

- a pré-mistura dos componentes utilizados para o processo de reciclagem do chumbo conforme está apresentado na Figura 21, mostra uma mistura que não foi bem homogenizada a qual compromete o processo de reciclagem. Como sugestão propõem-se que todos os componentes utilizados sejam colocados em um homogenizador com capacidade para conter todas as matérias-primas. E que após a sua homogenização, ocorra o transporte que pode ser através de uma esteira ou por gravidade. Alimentando assim o forno rotativo e com isso evitando riscos de contaminação no solo, no ar e nas pessoas.



Figura 21 – Pré-mistura das matérias-primas do processo de reciclagem do chumbo.

- falta um termopar para que se possa monitorar a temperatura do processo e com este parâmetro ter um controle da reação. Como sugestão propõem-se que seja instalado um termopar do tipo K com uma cápsula de proteção devido ao meio de exposição ser muito agressivo e de preferência no eixo central do forno rotativo.
- melhorar o processo de lingotamento para reduzir o derramamento de chumbo pelo chão. Como sugestão propõem-se que seja confeccionado uma peça parecida com um funil que se encaixe próximo as formas dos lingotes evitando o desperdício.
- existência de muitos materiais misturados que não são as matérias-primas propriamente ditas. Como sugestão propõem-se consertar os pisos dos setores de corte das baterias e dos fornos rotativos, construir uma canaleta para escoamento do líquido da bateria, o qual será encaminhado diretamente para o tanque reservatório e colocar latões de lixo em todas as áreas.
- melhorar o sistema de exaustão. Como sugestão propõem-se a instalação de um sistema de exaustão novo com tubulações sem muitas emendas, com lavador de gases e ciclone.
- briquetar os particulados que se encontram no **baghouse** para reaproveitamento no processo, pois esse material apresenta mais de 80% de chumbo em sua

composição. Como sugestão propõem-se briquetar esse material com borra oleosa do processo de extração do xisto em uma proporção de 85% de material particulado com 15% de borra oleosa, acrescentados a 1% de água. Esses briquetes na forma de tijolos ou cilíndricos serão adicionados ao forno rotativo em substituição ao carvão vegetal.

- pesar a escória gerada em cada batelada para poder obter um controle do processo bem como checar o resíduo particulado através de análise química para identificar problemas com o processo ou a reação que ocorre dentro do forno.

Com algumas das sugestões apresentadas, identificou-se um melhor rendimento no processo chegando no mês de Setembro ao melhor resultado obtido de aproximadamente 70%.

4.2. AVALIAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS

No processo foram analisados os seguintes resíduos: escória de fundição e os particulados armazenados no *baghouse*.

Escória de chumbo

Na Figura 22 está apresentado o resultado da média geral dos principais elementos químicos encontrados nas amostras analisadas da escória.

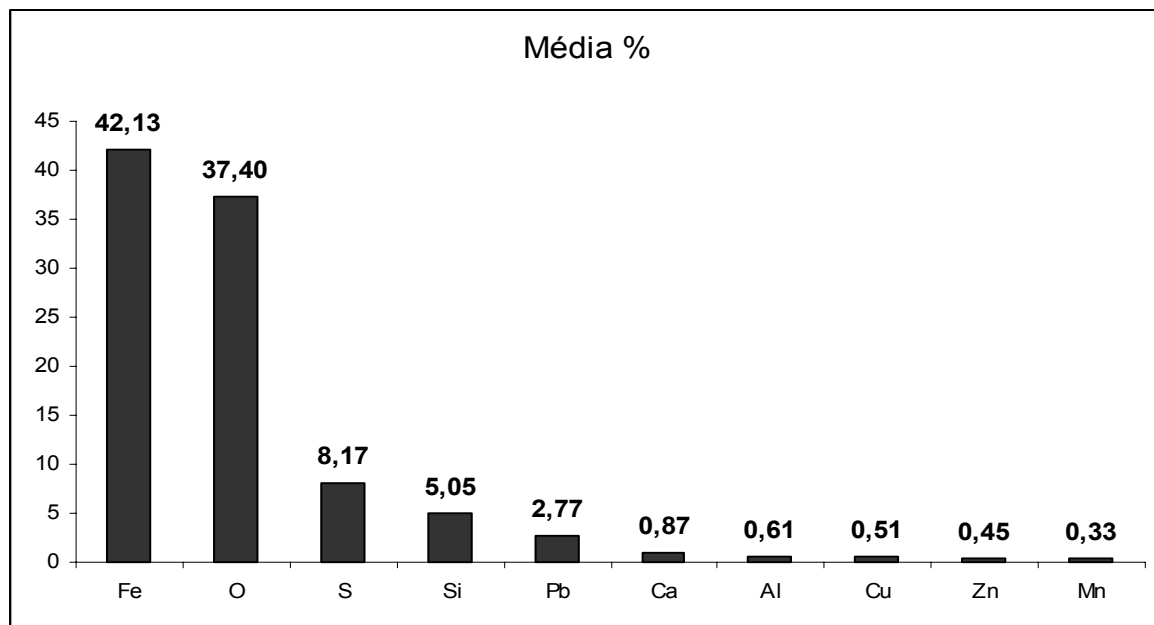


Figura 22 – Análise da escória da reciclagem de baterias automotivas.

A Figura 22 identifica uma quantidade excessiva de ferro (42,13%), indicando que o processo de reciclagem do chumbo está operando de forma inadequada, pois esse elemento que participa da etapa de redução dentro do forno rotativo não está ocorrendo por completo, ocasionando uma perda excessiva de chumbo para a escória. Vários outros fatores podem também estar influenciando a etapa de redução como, por exemplo, temperatura, viscosidade, qualidade e quantidade das matérias-primas utilizadas, como carvão vegetal e ferro.

Foi observado que devido à falta de controle da temperatura do processo de reciclagem do chumbo, pode-se supor que está ocorrendo uma grande perda de energia. Níveis elevados de ferro no processo necessitam de altas temperaturas para a fusão do metal chumbo, conforme foi observado na Figura 22. Além disso, uma viscosidade menor reduz o tempo do derretimento. Segundo o diagrama proposto por LEWIS, 2002 com a utilização de Na_2CO_3 para trabalhar com uma temperatura menor e uma melhor viscosidade. As propriedades estabelecidas no derretimento do chumbo será melhorada também, e menos chumbo será perdido na escória.

Pelos resultados obtidos na análise de Fluorescência de raiosX na escória de chumbo conforme está apresentado na Figura 22, observar-se que o teor de chumbo foi de 2,77% e esse resíduo é caracterizado como perigoso (Classe I), segundo a norma NBR 10004:2004 que trata dos Resíduos Sólidos.

Através da revisão da literatura o percentual (%) de compostos de chumbo na escória pode chegar a 5% segundo JOST, 2001. Mas, analisando outros resultados fornecidos por empresas que utilizam o mesmo processo onde foi desenvolvido o estudo, identificamos que o percentual (%) de compostos de chumbo na escória pode chegar a um valor de 1%.

Com esses dados observar-se que o processo de reciclagem de baterias automotivas utilizado na empresa onde foi realizado o trabalho está perdendo muito chumbo na escória gerada quando comparada a outras empresas que utilizam o mesmo processo.

O teor de ferro (Fe) que foi de 42,13% e a quantidade de enxofre (S) detectada de 8,17% influenciam muito na quantidade de escória gerada. No entanto, segundo JOST, 2001, para cada tonelada de chumbo produzido, são gerados aproximadamente entre 300 – 350 kg de escória. Na Figura 23 está apresentada uma análise dos resultados obtidos no processo de reciclagem da empresa relativos ao mês de Setembro 2004 para a quantidade de escória gerada (kg) em função da quantidade de chumbo secundário produzido (kg). Uma média da quantidade de chumbo produzida durante esse período dos testes, indica que para cada tonelada de chumbo produzido, são gerados 400 kg de escória. E com isso o processo da empresa recicladora está gerando 14,3% a mais de escória quando comparado ao limite máximo proposto por JOST, 2001. E em de torno 33,3% a mais de escória quando comparado ao limite mínimo determinado por JOST, 2001.

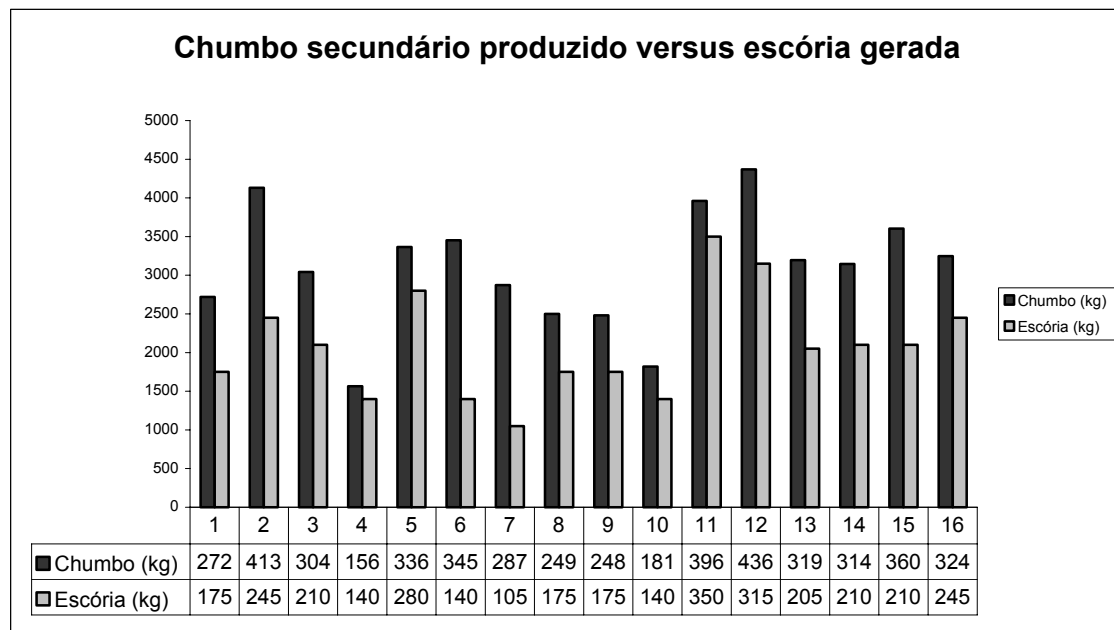


Figura 23 – Comparativo entre chumbo produzido e escória gerada, 2004.

Na Figura 24 verificar-se que há uma desproporção muito grande na quantidade de chumbo secundário obtido e a quantidade de escória gerada sendo que o melhor resultado obtido é de 73% de chumbo secundário produzido e 27% de escória gerada e o pior resultado obtido é de 53% de chumbo secundário produzido e 47% de escória gerada. Dentre as coletas de amostras e análises efetuadas no período de Janeiro à Setembro de 2004 na empresa de reciclagem a média geral dos resultados foi a seguinte: produção de chumbo secundário igual a 60,05% e a quantidade de escória gerada igual a 39,95%.

O carvão utilizado devido a sua baixa qualidade também pode influenciar muito na quantidade de chumbo gerada se não for utilizado proporcionalmente com as outras matérias-primas e conseqüentemente proporcionar uma maior quantidade de escória.

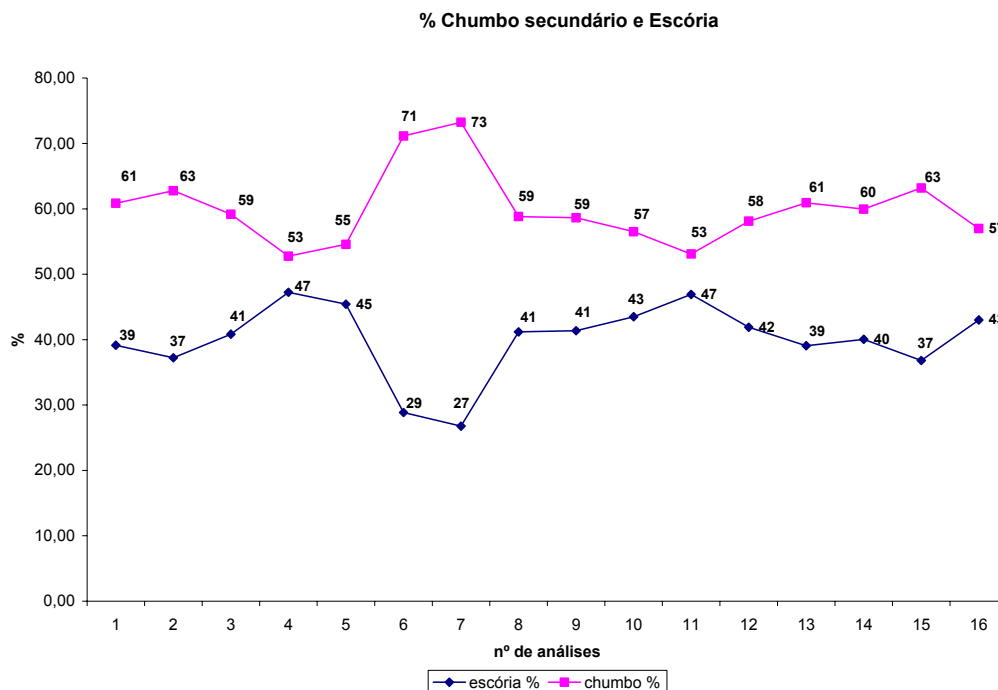


Figura 24 – Percentagem entre chumbo secundário produzido e escória.

Particulados

Com base no resultado percentual (%) de Pb obtido da análise do particulado por Fluorescência raiosX, realizada pelo LAMIR e apresentada na Tabela 16, observa-se com base no valor de 82,28% de Pb que o processo de redução do chumbo dentro do forno rotativo não está sendo completo conforme LEWIS, 2002. Porém, não foi realizada a análise de Difração de raiosX, a qual poderia identificar os compostos de chumbo presentes para que se tenha evidências deste fato. Porém segundo LEWIS, 2002 o Pb encontrado no **baghouse** pode possivelmente estar na forma de PbS ou PbO.

Todo esse particulado está armazenado no **baghouse**, sendo que uma pequena parte desse material (cerca de 10 kg) é reutilizada no processo.

Pela legislação brasileira a taxa de emissão atmosférica permitida segundo a Resolução CONAMA nº. 316, de 29 de outubro de 2002, é de $7\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ na forma de chumbo.

Tabela 16 – Análise do particulado por Fluorescência de raiosX

Elemento	(%)	Elemento	(%)	Elemento	(%)
Pb	82,28	Zn	0,54	Zr	0,19
Cl	9,55	P ₂ O ₅	0,42	Br	0,18
Fe ₂ O ₃	2,85	CaO	0,36	Se	0,04
K ₂ O	1,53	Sb	0,34	Al ₂ O ₃	0,03
SiO ₂	0,65	Nd	0,22	Rb	0,01
Sn	0,61	As	0,21	Total	~100,00

4.3. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL E TRABALHISTA

A legislação ambiental e trabalhista vigente no Brasil em relação aos resíduos industriais perigosos e ambientes insalubre é bastante rigorosa com as indústrias. Mas como foi descrito anteriormente várias indústrias que operaram ou ainda operam com o chumbo não se preocuparam com o meio ambiente e nem com os moradores em torno das fábricas. Denúncias em vários jornais de circulação como por exemplo o Estadão, Vale Paraibano e o Correio Braziliense. Muitas destas empresas foram autuadas, multadas e algumas fechadas dados da CETESB. Entretanto o problema de contaminação ainda continua sem uma solução definida.

A empresa estudada está tentando se adequar às normas exigidas pelo IAP (Instituto Ambiental do Paraná) através de um termo de compromisso para poder operar com a reciclagem do chumbo, pois a mesma já foi fechada devido a problemas de contaminação ao meio ambiente da região, onde está instalada.

Na maioria das vezes as empresas são multadas por estarem descumprindo as leis, mas os órgãos fiscalizadores dificilmente conseguem propor soluções para os problemas mencionados, seja por falta de formação ou até mesmo conhecimento técnico sobre o problema.

4.3.1 Ambiente de trabalho

A empresa estudada fornece os EPI's (Equipamentos de Proteção Individual) aos seus funcionários conforme está apresentado na Figura 25, principalmente os que trabalham nas áreas onde existem um maior risco de contaminação e exposição ao chumbo. Todos os funcionários realizam exames periódicos para medir a taxa de chumbo no sangue, inclusive as pessoas que trabalham na área administrativa.

Esses exames são realizados na própria empresa através de um convênio médico contratado, conforme determina a legislação trabalhista. Todo o funcionário possui sua ficha médica arquivada na empresa.



Figura 25 – Equipamentos de proteção individual a) e b)

Entretanto esta empresa pode está causando contaminação por inalação de partículas de chumbo devido a uma falha no sistema de exaustão do forno rotativo, pois o sistema em operação não tem força suficiente para sugar toda a fumaça gerada conforme anteriormente apresentado. Entretanto este problema será solucionado com a instalação de um novo sistema de exaustão que entrará em operação ainda no decorrer deste ano de 2005.

4.4 MINIMIZAÇÃO DE RESÍDUOS

A empresa não possui programa próprio de minimização de resíduos gerados no processo, mas ela segrega alguns materiais como, por exemplo, plástico e o eletrólito da bateria e encaminha para reciclagem.

Com uma adequação na operação do processo, através das propostas apresentadas, poderá ser dado um início para acompanhamento do processo para identificação dos principais pontos de geração de resíduos.

O envio do resíduo de chumbo para um aterro industrial controlado é caro e a indústria continua com o passivo ambiental caso haja algum problema de contaminação.

4.5 APLICABILIDADE DA ESCÓRIA DE CHUMBO

Através da busca na literatura em revistas, Internet e livros não foi encontrado nenhum trabalho ou artigo que utilizem a escória de chumbo para reaproveitamento em um outro processo.

Mas no Brasil, na cidade de Curitiba, no Laboratório de Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do Paraná, estão sendo dados os primeiros passos para o desenvolvimento de uma técnica que poderá utilizar a escória proveniente do processo de reciclagem do chumbo seguindo todos os parâmetros exigidos pela legislação ambiental.

O pesquisador Eduardo Bigelli, realizou teste com as seguintes composições de escória de chumbo 5%, 7,5% e 10%, misturados a uma massa cerâmica industrial, com o objetivo de desenvolver um novo material.

O pesquisador russo, D.Sc. Vsevolod Mymrine tem realizados seus experimentos utilizando escórias de chumbo com até 80% em sua composição, misturados a areia de fundição e resíduos de vidros. Também já trabalhou experimentalmente com lodo de ETA

misturado com escória de chumbo, com o objetivo de desenvolver novos materiais.

Na Bahia está sendo desenvolvido o projeto de “Uso de Resíduos Perigosos do Pólo Petroquímico para o Beneficiamento da Escória de Chumbo de Santo Amaro da Purificação”, visando melhorar a qualidade ambiental do município e um ganho financeiro com a produção de chumbo puro em escala comercial.

A escória de chumbo pode ser utilizada para o desenvolvimento de materiais como: protetor de barreira na forma de tijolos, materiais vidro cerâmicos, material para pavimentação, azulejos entre outros.

Com relação as normas ambientais para o desenvolvimento desses novos materiais com a utilização de escória de chumbo deve-se ficar atento principalmente para o teste de lixiviação e solubilização.

CAPÍTULO 5

- CONCLUSÕES DO TRABALHO -

5. CONCLUSÕES DO TRABALHO

A análise e discussão dos resultados obtidos neste trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- ▶ o desenvolvimento do trabalho proporcionou um amplo conhecimento da legislação ambiental que trata dos resíduos perigosos, apesar de identificarmos vários casos de não conformidades com as leis.

- ▶ a quantidade de placas de bateria utilizadas no processo de reciclagem da empresa estudada não reflete em relação ao rendimento, pois mesmo que seja utilizada um volume maior de placas de baterias, o rendimento nem sempre é maior. O rendimento baixo se deve aos seguintes problemas: falta de pesagem das matérias-primas, falta de homogeneização, falta de condições ideais como temperatura e viscosidade para controle do processo e perda de chumbo metálico reciclado na etapa de lingotamento.

- ▶ a quantidade excessiva de Fe (42,13%) e Pb (2,77%) apresentada na análise da escória, mostra que a quantidade de ferro utilizada para a etapa de redução do processo está muito acima do necessário e nesta situação a viscosidade do material aumenta propiciando que uma maior parte de chumbo fique aderido a escória, a qual estará com uma densidade muito elevada podendo gerar um custo maior caso esse material seja disposto em um aterro industrial controlado.

- ▶ o processo utilizado pela empresa consegue atingir resultados ótimos chumbo produzido de até 73% e de escória gerada de 27% e também resultados ruins de chumbo produzido 53% e de escória gerada 47% conforme apresentado nas Figuras 23 e 24, utilizando os mesmos equipamentos. Então conclui-se que o problema é operacional.

- ▶ o particulado gerado contém 82,28% de Pb. Este resultado indica novamente que a etapa de redução não está acontecendo por completo ocasionando uma perda grande de chumbo como material particulado.

▶ a proteção ambiental pode-se transformar numa vantagem economicamente competitiva, sendo um diferencial, atualmente conhecemos por “Marketing Ecológico”.

▶ apesar de não haver nenhuma aplicação da escória de chumbo pelo mundo, estudos estão sendo realizados no Brasil com o intuito de misturar esse resíduo a outros resíduos como por exemplo em massa cerâmica vermelha para a produção de um novo material.

▶ com o incentivo a pesquisa e o apoio das empresas é possível transformar um resíduo industrial perigoso em uma matéria-prima para formação de um novo produto atendendo todas as normas ambientais e trabalhistas.

CAPÍTULO 6

- SUGESTÕES -

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalho futuro propõe-se:

- ▶ avaliação o mecanismo de reação que ocorre dentro do forno rotativo. Esta etapa é necessária para se otimizar o processo de reciclagem e evitar desperdícios.
- ▶ identificar novos materiais para que possam participar do processo de reciclagem do chumbo.
- ▶ realizar trabalho de acompanhamento em algumas indústrias de reciclagem do chumbo para comparar a eficiência das propostas de melhorias mencionadas.
- ▶ desenvolver estudos de aplicabilidade da escória gerada para o desenvolvimento de novos produtos. Esta etapa é de grande importância econômica para a empresa e para o meio ambiente.
- ▶ desenvolver um sistema de rastreamento das baterias para as indústrias automobilísticas encaminharem as mesmas para as recicladoras.

CAPÍTULO 7

- ANEXOS -

7. ANEXOS

Este capítulo tem por finalidade demonstrar as leis existentes no Brasil relacionadas aos resíduos industriais perigosos e também mostrar como foi executados os cálculos de produção e rendimento do chumbo através do processo de reciclagem das baterias automotivas.

7. 1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A seguir serão apresentadas as principais citações das leis, decretos e resoluções que tratam dos resíduos perigosos vigentes na legislação federal e estadual.

7.1.1 Leis estaduais

Lei estadual 13.806/02 :

Dispõe sobre atividades pertinentes ao controle da poluição atmosférica, padrões e gestão da qualidade do ar, conforme especifica e adota outras providências.

Lei estadual 12.945 de 05 de setembro de 2000

Institui o Fundo Estadual do Meio Ambiente – FEMA.

Lei estadual 12.493 de 22 de janeiro de 1999

“Lei de Resíduos Sólidos” – Estabelece princípios, procedimentos, normas e critérios referentes à geração, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte, tratamento e destinação final dos resíduos sólidos no Estado do Paraná, visando controle da poluição, da contaminação e a minimização de seus impactos ambientais.

Lei estadual 10.233/1992

Dispõe sobre a cobrança da Taxa Ambiental.

Lei estadual 7.109 de 17 de janeiro de 1979

Institui o Sistema de Proteção do Meio Ambiente.

7.1.2 Leis federais**LEI Nº 10.165, DE 27 DE DEZEMBRO DE 2000**

Altera a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.

LEI Nº 9.795, DE 27 DE ABRIL DE 1999

Dispõe sobre a educação ambiental, institui a Política Nacional de Educação Ambiental e dá outras providências.

LEI FEDERAL 9.605 DE 12 DE FEVEREIRO DE 1998

“Lei de Crimes Ambientais” – Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.

LEI FEDERAL 6.938 DE 31 DE AGOSTO DE 1981

Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação.

7.1.3 Decretos estaduais**DECRETO ESTADUAL 6.674, DE 03 DE DEZEMBRO DE 2002**

Aprova o Regulamento da Lei nº 12.493, de 22 de janeiro de 1999.

DECRETO Nº 4.136, DE 20 DE FEVEREIRO DE 2002

Dispõe sobre a especificação das sanções aplicáveis às infrações às regras de

prevenção, controle e fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional, prevista na Lei nº 9.966, de 28 de abril de 2000, e dá outras providências.

DECRETO Nº 3.942, DE 27 DE SETEMBRO DE 2001

Dá nova redação aos artigos 4º, 5º, 6º, 7º, 10º e 11º do Decreto nº 99.274, de 06 de junho de 1990, que Regulamenta a Lei nº 6.902, de 27 de abril de 1981, e a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõem, respectivamente sobre a criação de Estações Ecológicas e Áreas de Proteção Ambiental, e dá outras providências.

DECRETO ESTADUAL 3.240 DE 08 DE DEZEMBRO DE 2000

Aprova o Regulamento do FEMA

DECRETO Nº 3.524, DE 26 DE JUNHO DE 2000

Regulamenta a Lei nº 7.797, de 10 de julho de 1989, que cria o Fundo Nacional do Meio Ambiente e dá outras providências.

DECRETO Nº 3.179, DE 21 DE SETEMBRO DE 1999

Dispõe sobre a especificações das sanções aplicáveis às condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências (regulamenta a Lei de Crimes Ambientais).

DECRETO Nº 99.274, DE 06 DE JUNHO DE 1990

Regulamenta a Lei nº 6.902, de 27 de abril de 1981, e a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõem, respectivamente, sobre a criação de Estações Ecológicas e Áreas de Proteção Ambiental e sobre a Política Nacional de Meio Ambiente, e dá outras

providências.

7.1.4 Decreto federal

DECRETO FEDERAL 3.179 DE 21 DE SETEMBRO DE 1999

Dispõe sobre a especificação das sanções aplicáveis às condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.

7.1.5 Resoluções federais e estaduais

RESOLUÇÃO CONAMA 313 DE 29 DE OUTUBRO DE 2002

Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais.

RESOLUÇÃO CONAMA 06 DE 15 DE JUNHO DE 1988

Disciplina que no processo de licenciamento ambiental de atividades industriais, os resíduos gerados ou existentes deverão ser objeto de controle específico (revogada pela resolução 313/02).

RESOLUÇÃO SEMA 06 DE 02 DE MAIO DE 2001

Dispõe sobre a importação e exportação de resíduos no território do Estado do Paraná.

RESOLUÇÃO CONAMA 275 DE 25 DE ABRIL DE 2001

Estabelece o código de cores para os diferentes tipos de resíduos.

RESOLUÇÃO CONAMA 257/1999

“Pilhas e Baterias” – Dispõem sobre a destinação final das pilhas e baterias.

RESOLUÇÃO CONAMA 235 DE 07 DE JANEIRO DE 1998

Modifica o anexo 10 da resolução CONAMA nº 23 de 12/12/96.

RESOLUÇÃO SEMA 031/1998

Estabelece requisitos, critérios e procedimentos administrativos referentes ao licenciamento ambiental, autorizações ambientais, autorizações florestais e anuência prévia para desmembramento e parcelamento de gleba rural, a serem cumpridos no território do Estado do Paraná.

RESOLUÇÃO CONAMA 237/1997

Dispõe sobre diretrizes para o Licenciamento Ambiental em território Nacional.

RESOLUÇÃO CONAMA 23 DE 12 DE DEZEMBRO DE 1996

Dispõe sobre a importação e exportação de resíduos no território nacional.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 2, DE 18 DE ABRIL DE 1996

Dispõe sobre a implantação de Unidades de Conservação como reparação por danos ambientais.

RESOLUÇÃO CONAMA 03/90

Estabelece padrões de qualidade do ar e amplia o número de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle.

RESOLUÇÃO CONAMA 05/89

Institui o Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar – “PRONAR”, e dá outras providências.

RESOLUÇÃO CONAMA 06 DE 15 DE JUNHO DE 1988

Disciplina que no processo de licenciamento ambiental de atividades industriais, os resíduos gerados ou existentes deverão ser objeto de controle específico.

RESOLUÇÃO CONAMA 01 DE 23 DE JANEIRO DE 1986

Estabelece definições, responsabilidades, critérios básicos e diretrizes gerais para uso e implementação da Avaliação de Impacto Ambiental.

7.1.6 Portaria federal**PORTARIA MMA Nº 216, DE 15 DE JULHO DE 1994**

Aprova o Regimento do Conselho Nacional de Unidades de Conservação – CNUC. Norma da ABNT – NBR 14.283 – Resíduos em solos – Determinação da biodegradação pelo método respirométrico – Procedimento.

7.1.7 Normas ABNT**NORMA DA ABNT – NBR 13.221:2000**

Transporte de resíduos.

NORMA DA ABNT – NBR 11.174/NB 1.264:2004

Armazenamento de resíduos classes II – não inertes e inertes.

NORMA DA ABNT – NBR 10.157:2004 E NBR 13896:2004

Aterros de resíduos perigosos e não perigosos – Critérios para projeto, construção e operação.

NORMA DA ABNT – NBR 10.007:2004

Amostragem de resíduo – Procedimento.

NORMA DA ABNT – NBR 10.006:2004

Solubilização de resíduo – Procedimento.

NORMA DA ABNT – NBR 10.005:2004

Lixiviação de resíduo – Procedimento.

NORMA DA ABNT – NBR 10.004:2004

Resíduos Sólidos – Classificação.

NORMA DA ABNT – NBR 8.418/NB 842:2004

Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos.

NORMA DA ABNT – NB 1.183:2004 E NB 1.264:2004

Armazenamento de resíduos sólidos perigosos e resíduos classe II.

7.2 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Dentre a Legislação Ambiental estudada que trata dos resíduos industriais perigosos “chumbo”, as quais nos deram base para execução e entendimento deste trabalho destacamos algumas:

- a. NBR 10004:2004 – Resíduos Sólidos
- b. NBR ISO 14001 – Sistemas de Gestão Ambiental – Especificações e Diretrizes para Uso
- c. Resolução CONAMA nº. 23, de 12 de dezembro de 1996
- d. Resolução CONAMA nº. 257, de 30 de junho de 1999

7.2.1 NBR 10004:2004

Pela NBR 10004:2004 – Resíduos Sólidos os resíduos são classificados da seguinte maneira:

- **CLASSE 1 – RESÍDUOS PERIGOSOS**: são os que apresentam periculosidade ou uma das seguintes características – inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.
- **CLASSE 2 – RESÍDUOS NÃO PERIGOSOS**: são classificados da seguinte forma:
- **CLASSE 2 A – RESÍDUOS NÃO INERTES**: aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe 1 – Perigosos ou de resíduos classe 2 B – Inertes, nos termos desta Norma. Os resíduos classe 2 A – Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
- **CLASSE 2 B – RESÍDUOS INERTES**: quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007:2004, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006:2004, não tiveram nenhum de seus componentes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Na aplicação da NBR 10004:2004 é necessário consultar:

- NBR 10005:2004 – Lixiviação de Resíduos – Procedimento.
- NBR 10006:2004 – Solubilização de Resíduos – Procedimento.
- NBR 10007:2004 – Amostragem de Resíduos – Procedimento.
- ASTM D 93 – Flash Point by Pensky Martens Closed Tester.
- NACE TM-01-69 – Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries – Test Method.

No anexo B que consta na norma NBR 10004:2004 a Tabela 17 apresenta os

Resíduos Perigosos de fontes específicas.

Tabela 17 – Resíduos perigosos de fontes específicas

Fonte geradora	Código de identificação	Resíduo Perigoso	Constituintes Perigosos	Característica de Periculosidade
Chumbo secundário	K069	Lodo ou poeira do sistema de controle de emissão de gases da fusão de chumbo secundário	Cromo hexavalente, chumbo, cádmio	Tóxico
Chumbo secundário	K100	Solução residual da lavagem ácida do lodo ou poeira do sistema de controle de emissão de gases da fusão do chumbo secundário	Cromo hexavalente, chumbo, cádmio	Tóxico

Fonte: NBR 10004:2004

No anexo C que consta na norma NBR 10004:2004 a Tabela 18 apresenta as Substâncias que conferem periculosidade aos Resíduos.

Tabela 18 – Substância que Conferem Periculosidade aos Resíduos

Substância	Código de identificação	CAS – Chemical Abstract Substance
Chumbo		7439-92-1
Chumbo (compostos de chumbo) NE ¹		
Chumbo tetraetila	P110	78-00-2
NE ¹ – Não especificado de outra forma.		

Fonte: NBR 10004:2004

No anexo F que consta na norma NBR 10004:2004 a Tabela 19 apresenta a Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação.

Tabela 19 – Concentração – limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação

Código de identificação	Poluente	Limite máximo no lixiviado (mg/L)	CAS – Chemical Abstract Substance
Inorgânicos			
D008	Chumbo	1,0	7439-92-1

Fonte: NBR 10004:2004

No anexo G que consta na norma NBR 10004:2004 a Tabela 20 apresenta os Padrões para o ensaio de solubilização.

Tabela 20 – Padrões para o Teste de Solubilização

Poluente	Limite máximo no extrato (mg/L)
Chumbo	0,01
Ferro	0,3
Sódio	200,0
Sulfato (espresso em SO ₄)	250,0

Fonte: NBR 10004:2004

7.2.2 CONAMA

Desde agosto de 1997, as indústrias de pilhas e baterias filiadas a ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica – têm participado de diversas reuniões com órgãos governamentais (nos âmbitos municipais, estaduais e federais), entidades civis e organismos não governamentais para discutir a questão da reciclagem, reutilização e disposição final de pilhas e baterias (ABINEE, 2004).

O resultado desse amplo debate que incluiu diferentes setores da sociedade é a Resolução 257 publicada pelo CONAMA. Esta resolução estabeleceu a quantidade de metais potencialmente perigosos usados na composição dos produtos.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, no uso de suas atribuições

e competências que lhe são conferidas pela Lei nº. 6.938, de 31 de agosto de 1981 e pelo Decreto nº. 99.274, de 6 de junho de 1990. Conforme o disposto em seu regulamento interno e considerando os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte inadequado de pilhas e baterias usadas, é necessário disciplinar o descarte e o gerenciamento. No que tange à coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final de tais resíduos. Essa mesma Resolução foi complementada em 22 de dezembro de 1999 pela Resolução 263 CONAMA.

Na Resolução 257 CONAMA, destacam-se alguns pontos de extrema importância para o meio ambiente e para o ser humano:

- Artigo 1º as pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos, após seu esgotamento energético, serão entregues pelos usuários aos estabelecimentos que as comercializam ou à rede de assistência técnica autorizada pelas respectivas indústrias do ramo, para repasse aos fabricantes e importadores, para que estes adotem, diretamente ou por meio de terceiros, os procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada.
- Artigo 2º considera:
 - I. Bateria: conjunto de pilhas ou acumuladores recarregáveis interligados convenientemente (NBR 7039/87).
 - II. Acumulador chumbo-ácido: acumulador no qual o material ativo das placas positivas é constituído por compostos de chumbo, e os das placas negativas essencialmente por chumbo, sendo o eletrólito uma solução de ácido sulfúrico (NBR 7039/87).
 - III. Baterias industriais: são consideradas baterias de aplicação industrial, aquelas que se destinam a aplicações estacionárias, tais como telecomunicações, usinas elétricas,...

-
- Artigo 5º a partir de 1º de janeiro de 2000, a fabricação, importação e comercialização de pilhas e baterias deverão atender aos limites estabelecidos a seguir:
 - I. Com até 0,400% em peso de chumbo, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês.
 - Artigo 6º a partir de 1º de janeiro de 2001, a fabricação, importação e comercialização de pilhas e baterias deverão atender aos limites estabelecidos a seguir:
 - I. Com até 0,200% em peso de chumbo, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês.
 - Artigo 7º os fabricantes dos produtos abrangidos por esta Resolução deverão conduzir estudos para substituir as substâncias tóxicas potencialmente perigosas ou reduzir o teor das mesmas, até os valores mais baixos viáveis tecnologicamente.
 - Artigo 8º proíbe as seguintes formas de destinação final de pilhas e baterias usadas:
 - I. Lançamento “in natura” a céu aberto, tanto em áreas urbanas como rurais;
 - II. Queima a céu aberto ou em recipientes, instalações ou equipamentos não adequados, conforme legislação vigente;
 - III. Lançamento em corpos de água, praias, manguezais, terrenos baldios, poços ou cacimbas, cavidades subterrâneas, em redes de drenagem de águas pluviais, esgotos, eletricidade ou telefone, mesmo que abandonadas, ou em áreas sujeitas à inundação.
 - Artigo 9º no prazo de um ano a partir da data de vigência dessa resolução toda embalagem deverá conter informativos sobre os riscos à saúde humana e ao meio ambiente e a devolução do material após o seu esgotamento energético.

- Artigo 11º os fabricantes, os importadores, a rede autorizada de assistência técnica e os comerciantes de pilhas e baterias descritas no artigo 1º ficam obrigados a implantar sistemas de coleta, transporte e armazenamento.
- Artigo 12º os fabricantes e importadores de pilhas e baterias ficam obrigados a implantar os sistemas de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final, obedecida à legislação em vigor.
- Artigo 14º a reutilização, reciclagem, tratamento ou a disposição final das pilhas e baterias abrangidas por essa resolução 257 devem ser processadas de forma segura, evitando assim riscos à saúde humana e ao meio ambiente, principalmente no que tange ao manuseio dos resíduos pelos seres humanos, filtragem do ar, tratamento de efluentes e cuidados com o solo, observadas as normas ambientais, especialmente no que se refere ao licenciamento da atividade.

Parágrafo único: na impossibilidade de reutilização ou reciclagem das pilhas e baterias, a destinação final por destruição térmica deverá obedecer às condições técnicas previstas na NBR 11175 – Incineração de Resíduos Sólidos Perigosos – e os padrões de qualidade do ar estabelecidos pela Resolução CONAMA nº. 3, de 28 de junho de 1990.

7.2.3 ISO 14001

A NBR ISO 14001 esta norma especifica os requisitos relativos a um Sistema de Gestão Ambiental, permitindo a uma organização formular uma política e objetivos que levem em conta as informações legais referentes aos impactos ambientais significativos. Ela se aplica aos aspectos ambientais que possam ser controlados pela organização não prescrevendo critérios específicos de desempenho ambiental.

A NBR ISO 14001 então se aplica a qualquer organização que deseje:

- Implementar, manter e aprimorar um sistema de gestão ambiental;
- Assegurar-se de sua conformidade com sua política ambiental definida;

- Demonstrar tal conformidade a terceiros;
- Buscar certificação/registro do seu sistema de gestão ambiental por uma organização externa;
- Realizar uma auto-avaliação e emitir auto-declaração de conformidade com esta Norma.

7.3 Matérias-primas utilizadas no processo

- **Carvão vegetal:** fonte rica em carbono sendo de grande importância na reação, utilizado para limpeza do chumbo.
- **Cavaco (limalha) de ferro:** grande importância na reação, utilizado para limpeza do chumbo.
- **Areia:** é de grande importância porque ajuda a soltar mais fácil a escória não deixando que a mesma se fixe nas paredes do forno rotativo.
- **Óleo de xisto:** utilizado como fonte de ignição para aquecimento do forno rotativo.
- **Oxigênio:** utilizado como fonte de ignição para aquecimento do forno rotativo.
- **Água:** utilizada para resfriamento do maçarico sendo que a mesma é retornável (recircula).
- **Placas de baterias:** fonte rica em Pb, a qual proporcionará a reciclagem desse metal.

As Figuras 26, 27 e 28 apresentam as baterias que são armazenadas no galpão da empresa recicladora e bem como os depósitos de carvão vegetal e da limalha de ferro que são utilizadas para o processo de reciclagem do chumbo.



Figura 26 – Depósito de baterias da empresa recicladora.



Figura 27 – Depósito de carvão vegetal da empresa recicladora.



Figura 28 – Depósito de limalha de ferro da empresa recicladora.

7.3.1 Custo das matérias-primas utilizadas no processo

A seguir serão apresentados os custos das matérias-primas utilizadas no processo e as informações dos custos relativos a Janeiro de 2005.

- **Carvão vegetal:** R\$ 0,05 kg
- **Cavaco de ferro:** R\$ 330,00 t
- **Areia:** R\$ 37,50 m³
- **Óleo de xisto:** R\$ 1,01 kg
- **Oxigênio:** R\$ 0,64 m³
- **Água:** R\$ 2,78 m³
- **Baterias:** R\$ 1,15 kg
- **Energia elétrica:** R\$ 0,38 KW

Em anexo está apresentado um levantamento primário do custo de reciclagem de baterias automotivas. Nesta avaliação não está sendo levado em consideração o custo de energia elétrica, água oxigênio e óleo de xisto.

7.3.2 Fluxograma

O fluxograma das etapas da produção da empresa recicladora está apresentado na Figura 29.

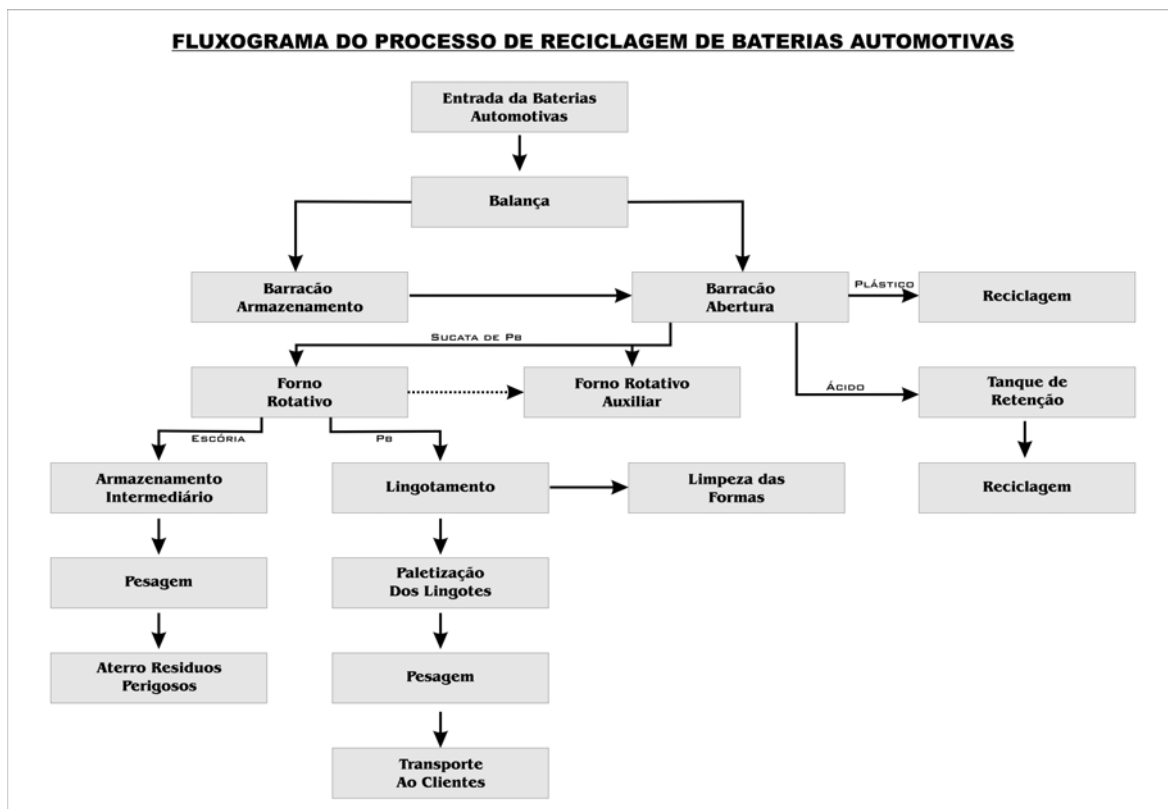


Figura 29 – Fluxograma de reciclagem das baterias.

7.4 ETAPAS DO PROCESSO

O processo de reciclagem de chumbo da empresa é constituído de várias etapas que tem os seguintes objetivos: selecionar o material da bateria passível de reciclagem, separar o chumbo de outros metais e contaminantes e minimizar a emissão de poluentes.

7.4.1 Balança de entrada das matérias-primas

Todo caminhão que chega com a matéria-prima utilizada no processo de reciclagem das baterias dentro da empresa, é pesado na balança de entrada, apresentada na Figura 30 para que se tenha um controle de estoque. Após o descarregamento do caminhão ele retorna a balança de entrada para ser pesado novamente e ser liberado.

Nessa balança também é pesada toda a escória que irá para um aterro industrial controlado quando houver necessidade.



Figura 30 – Balança de entrada da empresa recicladora de baterias automotivas

7.4.2 Barracão de armazenamento de baterias

Após o descarregamento das baterias do caminhão, as mesmas são armazenadas em uma área protegida, apresentada na Figura 31 antes de serem cortadas.



Figura 31 – Barracão de armazenamento de baterias.

7.4.3 Máquina de corte das baterias

A separação dos componentes presentes na bateria é dada da seguinte forma: a tampa da bateria é separada da caixa utilizando-se uma serra conforme mostra a Figura 32. Em seguida o ácido é drenado e recolhido em reservatório. Após a drenagem as placas de Pb são retiradas da caixa e encaminhadas para a unidade de reciclagem. A tampa e a caixa são posteriormente, enviadas para uma unidade que recicla o polipropileno.

A solução ácida drenada para o reservatório é encaminhada para uma unidade que recicla essa substância química.



Figura 32 – Máquina de corte das baterias.

Na Figura 32 podemos observar que na etapa do corte das baterias várias não conformidades ambientais aparecem, como por exemplo:

- O piso não está adequado porque está diretamente sobre o chão bruto.
- Há vários pontos de empoçamento do eletrólito proveniente das baterias.
- Várias caixas de baterias jogadas de qualquer forma.

- Ambiente de trabalho desorganizado e com muitos materiais que não participam dessa etapa do processo.

7.4.4 Balança onde são pesadas as matérias-primas do processo

A Figura 33 mostra o modelo da balança utilizada para a pesagem das matérias-primas utilizadas no processo de reciclagem do chumbo. A balança é digital da marca Digi-tron, opera com uma casa decimal.



a)



b)

Figura 33 – Balança digital da empresa recicladora de baterias automotivas a) e b).

7.4.5 Pré-mistura das matérias-primas

A Figura 34 apresenta a pré-mistura dos componentes utilizados para o processo de reciclagem do chumbo. Nesta etapa todos os materiais estão misturados (homogeneizados) para serem inseridos ao forno rotativo.



Figura 34 – Pré-mistura das matérias-primas do processo de reciclagem do chumbo.

Na Figura 34 está apresentada o local do processo onde é realizado a mistura de todos os componentes para a alimentação do forno rotatório. Porém, observa-se que a mistura dos componentes asseguradamente não está homogênea, bem como a presença de outros materiais que não participam do processo. Conseqüentemente esses problemas ocasionam maus resultados de eficiência no processo de reciclagem do chumbo, gerando uma maior quantidade de escória.

7.4.6 Abastecimento do forno rotativo

O carregamento do forno rotativo é realizado com o auxílio de uma pá no sistema de batelada da seguinte forma: cerca de 4 toneladas de placas de baterias, 650 kg de limalha de ferro, 300 kg de carvão vegetal e 200 kg de areia, sendo que esses componentes fazem parte da pré-mistura. Então toda a pré-mistura é colocada em seu interior para que se inicie o processo de reciclagem do chumbo. O forno opera a uma temperatura estimada de 900 °C (dados da empresa). O carregamento da pré-mistura no forno rotativo leva aproximadamente 1,5 horas, o início do processo de fusão, etapa onde o material é fundido, leva aproximadamente 2,5 horas e o chumbo convertido é drenado.

Depois por aproximadamente mais 1 hora segue-se à etapa de fundição e o chumbo convertido é drenado novamente até próximo de sua camada limite com a escória. Depois desse tempo a escória formada é drenada por aproximadamente 1 hora para que uma nova batelada seja carregada no forno rotativo. Todo o processo leva cerca de 6 horas até o novo carregamento. A figura 35 mostra o forno rotativo já abastecido.



Figura 35 – Forno rotativo no início da operação do processo de reciclagem.

7.4.7 Lingotes de chumbo

A Figura 36 apresenta a seqüência da etapa de produção dos lingotes de chumbo do processo de reciclagem de baterias. Os lingotes possuem as seguintes características: formato de uma barra, peso de aproximadamente 17 kg e com um teor de Pb de 99%. Se esse chumbo secundário fosse refinado seu teor provavelmente poderia chegar até 99,99% de Pb.



Figura 36 – Etapas do processo de lingotamento de chumbo a), b), c), d), e) e f).

Na etapa do lingotamento apresentada na Figura 36 podemos identificar uma perda muito grande de chumbo reciclado. Essa perda de chumbo gera um grande prejuízo para a indústria, pois além de estar contaminando o meio ambiente, ocasiona um prejuízo econômico.

7.4.8 Desenformamento e paletização dos lingotes

A Figura 37 apresenta a seqüência de desenformamento dos lingotes e sua paletização para que depois eles sejam pesados, carregados no caminhão e levados para os clientes.

Nenhum dado foi coletado junto a empresa recicladora para saber a quantidade de chumbo reciclado perdido nas seguintes etapas de lingotamento, desenformamento e paletização. Mas pelas fotos e através das visitas realizadas na empresa se vê que uma quantidade expressiva diariamente é perdida tendo que ser reciclada novamente gerando mais resíduo e gastando mais combustível, energia e mão de obra para uma nova operação de reciclagem.



Figura 37 – Etapas do processo de desenformamento e paletização dos lingotes a), b), c) e d).

7.5 REAÇÕES QUÍMICAS QUE OCORREM NO PROCESSO DE RECICLAGEM DO CHUMBO

A empresa utiliza o processo pirometalúrgico em um forno rotativo para a reciclagem do chumbo, onde supostamente ocorrem as reações químicas apresentadas nas equações (9) e (10):



7. 6 LEVANTAMENTO DE CUSTOS OPERACIONAIS

A Tabela 21 é referente a somatória de utilização das placas de baterias (kg) dos meses de Janeiro a Setembro de 2004 e a somatória da quantidade de chumbo reciclado (kg) para cada mês.

Tabela 21 – Placas de baterias utilizadas versus quantidade de chumbo produzida mensalmente.

	Placas de baterias (kg)	Pb (kg)
janeiro	190.418	123.777
fevereiro	159.041	95.574
março	222.961	143.922
abril	255.594	154.734
maio	211.973	117.453
junho	248.103	132.821
julho	186.656	109.922
agosto	243.954	157.760
setembro	259.031	174.777
Total	1.977.731	1.210.740

O cálculo do rendimento de chumbo apresentado foi realizado da seguinte forma e está apresentado na Equação 11:

$$\%Pb = \frac{\text{quantidade de Pb obtido (kg)}}{\text{quantidade de placas de baterias (kg)}} \times 100 \quad (11)$$

A Tabela 22 é referente ao acompanhamento do processo realizado de Janeiro a Setembro de 2004 onde foi pesado a quantidade de chumbo produzida (kg) e a quantidade de escória gerada (kg).

Tabela 22 – Quantidade de chumbo produzido versus quantidade de escória gerada

Chumbo (kg)	Escória (kg)
2.720	1.750
4.131	2.450
3.043	2.100
1.564	1.400
3.366	2.800
3.451	1.400
2.873	1.050
2.499	1.750
2.482	1.750
1.819	1.400
3.961	3.500
4.369	3.150
3.196	2.050
3.145	2.100
3.604	2.100
3.247	2.450

O cálculo do percentual (%) obtido de chumbo reciclado produzido versus escória gerada apresentada foi calculado da seguinte forma e se encontra apresentado nas Equações 12 e 13:

$$\%Pb = \frac{\text{chumbo reciclado obtido (kg)}}{(\text{escória(kg)} + \text{chumbo (kg)})} \times 100 \quad (12)$$

$$\%Escória \text{ gerada} = \frac{\text{escória gerada (kg)}}{(\text{escória(kg)} + \text{chumbo (kg)})} \times 100 \quad (13)$$

Um levantamento primário do custo de reciclagem de baterias automotivas será apresentado a seguir. Nesta avaliação não está sendo levado em consideração o custo de energia elétrica, água oxigênio e óleo de xisto, impostos e mão-de-obra.

O processo de reciclagem do chumbo ocorre em batelada e inicialmente terá os seguintes gastos com matérias-primas:

- carvão vegetal = R\$ 15,00 (equivalente a 300kg)
- limalha de ferro = R\$ 214,50 (equivalente a 650kg)
- areia = R\$ 12,50 (equivalente a 200kg)
- Placas de baterias = R\$ 5.175,00 (equivalente a 4.500kg)
- Total = R\$ 5.417,00

A quantidade de chumbo secundário obtida através da batelada citada acima é em torno de 2.700kg, sendo que o preço de venda do chumbo é igual a R\$ 3,20 , conseqüentemente o valor total seria de R\$ 8.640,00.por batelada. Se descontarmos os valores obtidos no gasto de produção (primário), o lucro seria de R\$ 3.223,00.

- REFERÊNCIAS DA LITERATURA -

8. REFERÊNCIAS DA LITERATURA

ABINEE, *Reciclagem do Chumbo e Plástico*, 2001. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/programas/pro07c.htm>>. Acesso em 10/mai/2003.

ACEITUANO, J., *Contaminação por Chumbo em Crianças na Cidade de Bauru*, 2002. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/ciencia/noticias/2002/abr/18/131.htm>>. Acesso em 25/nov/2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. *NBR 10004:2004 Resíduos Sólidos*, Rio de Janeiro, 2004. 71p.

ATSDR, *Toxicologia do Plomo*, 1995. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/es/plomo>>. Acesso em 18/jul/2004.

BELLINGER, D., SCHWARTZ, J., *Effects of Lead in Children and Adults*. In: STEELAND, K., SAVITZ, D.A. A. (Eds.). *Topics in Environmental Epidemiology*, New York: Oxford University Press, 1997. cap.14, p. 314 – 349.

CAVE, *Relatório sobre a Shell*, 2004. Disponível em: <<http://www.cave.org.br/shell.asp>>. Acesso em 24/nov/2004.

CETESB, 2000. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Avaliação da Qualidade do Rio Ribeira de Iguape e Afluentes*, CETESB, São Paulo, Brasil.

CETESB, *Áreas Contaminadas*, Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas-contaminadas/>>. Acesso em 10/mai/2003.

DNPM, *Sumário Mineral*, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/sm2001.html>>. Acesso em 10/mai/2003.

ECOLNEWS, *Rejeitos de Chumbo Causam Desastre Ambiental em Jacareí – SP*. Disponível em: <<http://www.ecolnews.com.br/tonolli.htm>>. Acesso em 24/nov/2004.

FAO/OMS - *Documento de Trabajo sobre el Plombo - 26ª Reunion del Comite Del Codex sobre Aditivos Contaminantes de los Alimentos* - Febrero, 1994.

FERNANDES, M., CHARADIA, A., 2002 *Contaminação por Chumbo no Vale da Paraíba*. Disponível em: <<http://jornal.valeparaibano.com.br/2002/03/12/jac/tono1.html>>. Acesso em 25/nov/2004.

ILZSG., *Statistic Lead and Zinc*, 2003. Disponível em: <<http://www.ilzsg.org/ilzsgframe.htm>>. Acesso em 18/jul/2004.

IPCS, *Rotas do Chumbo na Exposição Humana*, 1995. Disponível em: <<http://portalteses.cict.fiocruz.br>>. Acesso em 24/nov/2004.

ISO 14000 – ABNT, *Coletânea de Normas de Gestão Ambiental*, 2004.

IUPAC, *Elements Chemical*. Disponível em: <http://www.iupac.org/dhtml_home.html>. Acesso em 05/jan/2005.

JOLLY, R., RHIN, C., *The Recycling of Lead-acid Batteries: Production of Lead and Polypropilene. Resources, Conservations and Recycling*, v.10, p. 137 – 143, 1994.

JORGE, W., *Jornal da Unicamp – Contaminação por Chumbo*. Disponível em: <<http://intra.cprm.gov.br/prata/chumbo.pdf>>, Companhia de Pesquisa Recursos Minerais, 2003. Acesso em 25/nov/2004.

JOST, M., *Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Lead-acid Battery Wastes*, 2001.

LAMM, K., *Secondary Lead*. *Erzmetall*, v. 51, p.438 – 455, 1998.

LARINI, *Índices Biológicos de Exposição ao Chumbo*, 1993. Disponível em: <<http://portalteses.cict.fiocruz.br>>. Acesso em 24/nov/2004.

LEWIS, A. E., BEAUTEMENT, C., 2002. *Prioritising Objectives for Waste Reprocessing: a Case Study in Secondary Lead Refining*. *Waste Management*, No. 22, 2002, pp. 677-685.

LINDEN, D., *Handbook of Batteries & Fuel Cells*, MacGraw Hill Book Company, parte 1, p. 3 – 12, parte 14, p. 1 – 105, 1984.

LUND, *Industrial Pollution Control Handbook*, Ed. Herbert F. MacGraw Hill, Inc, 1971, cap 14.1, 14.19, 25.39.

MACHADO, I. P., *Avaliação Ambiental do Processo de Reciclagem de Chumbo*, Dissertação de Mestrado de Engenharia Mecânica da Unicamp, pp. 144, 2002.

MAZONI, P., MINAS, R., *Poluição por Chumbo em Santo Amaro da Purificação (BA)*, 2002. Disponível em: <<http://www.ida.org.br/meio%20ambiente/chumbosantoamaro.htm>> Acesso em 25/nov/2004.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – MCT, *Fundo de Investimento Científico e Tecnológico – FUNDECI*, 2004. Disponível em: <http://agenciact.mct.gov.br/index>. Acesso em 25/nov/2004.

MONTORO, A. F. & NOGUEIRA, D. P., *Meio Ambiente e Câncer*, São Paulo: T. A. Queiroz, Editor, Ltda. 1983.

NRIAGU, J. O., OLERV, N. T., CUDJOE, C., CHINE, A., *Lead Poisoning of Chieldren in Africa,111. Kaduma, Nigéria. Sci. Total Environ.*, v. 197, pp. 13 – 19, 1997.

PARMEGGIANI, L., *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*, 3^a ed. Geneva: International Labour Office, 1983. v. 2, p. 1200 – 1209.

PLANTÉ, G., *Nouvelle Pile Secondaire d'une Grande Puissance*, Compt. Rend., 50, 640, 1860.

Resolução CONAMA, 2004.

SHELL DO BRASIL, 2003. *Exposição Humana à Contaminação por Chumbo no Vale da Ribeira* (SP – PR). Disponível em: <<http://www.agedado.com.br/ciencia/noticias/2003.htm>>. Acesso em 25/nov/2004.

SPEAR, T. M., WERNER, M. A., BOOTLAND, J., MURRAY, E., RAMACHANDRAN, G. and VICENT, J. H. *Assessment of Particle Size Distributions of Health-relevant Aerosol Exposures of Primary Lead Smelter Workers*, British Occupational Hygiene Society, v. 42, n. 2, pp. 73 – 80, 1998.

STONE, H., *Effects of Amendments to the Basel Convention on Battery Recycling*, Journal of Power Sources, v. 78, pp. 251 – 255, 1999.

SUTTIE, A. B., *Lead Recycling Via Rotary Furnaces. In: International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials*, 1995, edited by P.B. Queneau and R.D. Peterson: *The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 329 – 336, 1995.

TONOLLI, 2003. *Contaminação por Chumbo no Vale da Paraíba*. Disponível em: <<http://www.agestado.com.br/ciencia/noticias/2001/dy/20/288.htm>>. Acesso em 25/nov/2004.

U. S. EPA (1998 b), *Locating and Estimating Air Emissions From Sources of Lead and Compounds*, EPA – 454/R-98-006, index of / ttnchiel/efdocs/, Lead I.pdf. U.S. Environmental Protection Agency, 1998.

VIEGAS, C., *Médico Canadense Denuncia Contaminação por Chumbo*. Disponível em: <<http://www.consciencia.net/ecologia/arquivo01/chumbo.html>>. Acesso em 25/nov/2004.

WHO - *Human Exposure to Lead. In. Human Exposure Assessment Series*, WHO, 2003.

WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Linkage Methods for Environment and health Analysis-General guidelines*. HEADLAMP project WHO, 1995.

WIEMES, L., *Minimização de Resíduos no Processo de Pintura da Indústria Automotiva*, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Hidráulica, 2003, 102p.

WINCKEL, J. W., RICE, D. M., *Lead Market Trends – Technology and Economics*, Journal of Power Sources, v. 73, p. 03 – 10, 1998.

WINTER, M. *WebElements*. Disponível em: <<http://www.shef.ac.uk/~chem/webelements>>
Univ. Sheffield, 1998.